

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 122**

51 Int. Cl.:

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C09D 151/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07800424 .9**

96 Fecha de presentación: **19.07.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2046887**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.04.2009**

54 Título: **Composiciones de poliolefina foto-reticulables**

30 Prioridad:
02.08.2006 US 821198 P
28.02.2007 US 680068

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.06.2012

73 Titular/es:
SHAWCOR LTD.
25 BETHRIDGE ROAD
TORONTO, ONTARIO M9W 1M7, CA

72 Inventor/es:
JACKSON, Peter y
WAN, Eileen

74 Agente/Representante:
Martín Santos, Victoria Sofia

ES 2 382 122 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 poliolefina foto-reticulables

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de polímeros, a artículos fabricados a partir de las mismas y a métodos para la producción y procesamiento de estas composiciones y artículos. Más particularmente, las composiciones de acuerdo con la invención son composiciones basadas en poliolefina y son reticulables por exposición a radiación ultravioleta. Los artículos de acuerdo con la invención son recubrimientos y materiales aislantes. La invención permite la reticulación en línea del polímero durante la producción de los artículos.

Antecedentes de la invención

Debido a un balance atractivo de rendimiento y coste, las resinas de poliolefina, tales como polietilenos, polipropilenos, copolímeros de etileno y propileno y composiciones basadas en los mismos se usan ampliamente en recubrimientos y aplicaciones aislantes. Estas aplicaciones incluyen: manguitos de protección frente a la corrosión termo-contráctiles para juntas para tuberías de petróleo y gas; recubrimientos sólidos y espumados para la protección contra corrosión mecánica y térmica de tuberías y estructuras de tubería; aislantes y encamisado para hilos y cables; y tubos extruidos o formas moldeadas termo-contráctiles para aislamiento eléctrico y protección mecánica de hilos, cables, conectores empalmes y terminaciones.

Muchas de estas aplicaciones requieren que el recubrimiento o material aislante proporcione un rendimiento térmico y mecánico aceptable a temperaturas cercanas a o por encima del punto de reblandecimiento o fusión de la resina o resinas de poliolefina termoplásticas a partir de las que está fabricado. Dichos requisitos de rendimiento incluyen, aunque sin limitación, temperatura de funcionamiento continua a largo plazo, resistencia a deformación por calor, temperatura de aglomeración en caliente, resistencia química, resistencia a tracción y resistencia a impacto. Para conseguir estos requisitos, es necesario conferir algunas características termoestables a la resina o polímero. Esto se consigue reticulando la estructura molecular del polímero en el grado requerido. La reticulación hace al material resistente a la fusión y fluye cuando se calienta a una temperatura cercana a o por encima del punto de fusión cristalino del componente polimérico de mayor punto de fusión de la composición. Esta propiedad también es necesaria para la producción de artículos que se termo-contráctiles tales como los manguitos de protección para juntas de tubería, donde la reticulación confiere características de contracción controlada, o recuperación térmica, y evita que el material se funda cuando se calienta a la temperatura necesaria para efectuar la recuperación térmica.

La reticulación, o curado, de los recubrimientos basados en poliolefina o materiales aislantes típicamente se consigue a través de uno de dos métodos básicos: por irradiación, tal como exposición a radiación con haz de electrones; o por reacción termoquímica, tal como la inducida por descomposición de peróxido o condensación de silano. Las ventajas y desventajas de estos métodos se indican más adelante.

La irradiación del polímero por haz de electrones genera radicales libres en las cadenas de polímero que después se combinan covalentemente para efectuar la reticulación del polímero. Es un método instantáneo y limpio, pero requiere un equipo de "haz de electrones" de alta tensión, caro y potencialmente peligroso. También tiene limitaciones en términos de espesor y configuración del producto que puede estar reticulado uniformemente.

La reticulación con peróxido también es un proceso por radicales libres pero aquí los radicales libres se generan químicamente por descomposición del peróxido por calor. El proceso es independiente del espesor pero necesita cantidades sustanciales de calor para efectuar la reticulación, se realiza a velocidades de procesamiento relativamente bajas, y frecuentemente está acoplado con un equipo de procesamiento incómodo y caro, tal como líneas de vapor presurizado o catenarias de gas caliente. Una desventaja principal del uso de las altas temperaturas requeridas para inducir la reticulación del peróxido (de 200 a 350 °C) es el ablandamiento potencial, daño y degradación oxidativa del polímero.

La reticulación del silano, conocida también como reticulación húmeda, ocurre por hidrólisis y condensación de la funcionalidad silano fijada al polímero a reticular. Es un proceso relativamente barato, pero requiere una operación preliminar de injerto o copolimerización de silano, tiene restricciones en términos de flexibilidad de formulación del polímero y es muy dependiente del tiempo, requiriendo muchas horas o días en un entorno caliente y húmedo para conseguir la reticulación completa del polímero.

Típicamente, las operaciones de reticulación descritas anteriormente se realizan como procesos separados y discretos posteriores al procesamiento de fusión o formación del artículo polimérico. Sin embargo, es ventajoso en términos de eficacia de producción, capacidad de producción del producto y costes operativos realizar la operación de reticulación al mismo tiempo, y en línea, con el procesamiento del polímero o la operación de formación, e inmediatamente seguido de solidificación del artículo formado.

65

De los métodos descritos anteriormente, solo el método del peróxido proporciona en forma realista la oportunidad de reticulación in situ o “en línea” con la operación de procesamiento o formación del polímero. El tamaño, complejidad y riesgos de seguridad de un haz de electrones típicamente impide su uso como un dispositivo de reticulación en línea. En el caso de reticulación de silano, la reacción de reticulación solo puede conseguirse fuera de línea, puesto que es una reacción muy dependiente del tiempo, influida por la difusión de humedad en el polímero,

La reticulación usando radiación ultravioleta (UV), en concreto radiación en el intervalo de 200 a 500 nanómetros de longitud de onda, y conocida también como foto-reticulación, proporciona una solución potencial a los problemas descritos. En comparación con la radiación con haz de electrones, la fuente de UV requerida para efectuar la reticulación es relativamente pequeña, más fácilmente configurable, menos cara y más segura de usar. Ofrece el potencial de un dispositivo de reticulación portátil que puede moverse a su posición aguas abajo del procesamiento de fusión de polímero o la operación de formación. Por ejemplo, el dispositivo puede estar situado entre una extrusora y una estación de manipulación o terminación de producto, una estación de un proceso de extrusión de polímero continuo, para permitir la reticulación en línea de un artículo sólido, tal como una lámina, tubo o aislamiento para cable.

Hay dos métodos principales de reticulación o polimerización usando radiación UV: por radicales libre e iónica.

La reticulación por radicales libres por UV es el resultado de una reacción que implica un fotoiniciador, tal como benzofenona, bencildimetilcetal y óxidos de acilfosfina, que absorbe la luz UV para disociarla en radicales libres que después pueden iniciar la reacción de reticulación o polimerización. Un agente de reticulación multifuncional, tal como cianurato de trialilo o triacrilato de trimetilolpropano, puede incorporarse adicionalmente para conseguir mayores niveles de reticulación.

Desafortunadamente, una desventaja principal de la reticulación por radicales libres por UV ha sido que no puede usarse fácilmente para reticular secciones gruesas o de polímeros sólidos, tales como los espesores funcionales requeridos para los recubrimientos de tubería, recubrimientos termo-contráctiles y aislamientos para hilos y cables descritos anteriormente. Esto se debe a la intensidad relativamente débil de la luz UV, que da como resultado una escasa penetración de la radiación a través del material sólido, en comparación con la radiación del haz de electrones, por ejemplo. Este es particularmente el caso con los materiales poliméricos semicristalinos, tales como poliolefinas, donde las regiones cristalinas densas son relativamente impenetrables a la radiación UV. La eficacia de la reticulación por radicales libres por UV también está comprometida si la resina a reticular comprende materiales adicionales, tales como cargas y aditivos estabilizadores, puesto que estos pueden proporcionar barreras adicionales a la penetración por la luz UV así como interferir con la reacción de reticulación por neutralización de los radicales libres requeridos para la reticulación. Además, la reticulación por radicales libres por UV está severamente inhibida por la presencia de oxígeno y, por esta razón, se realiza idealmente en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno.

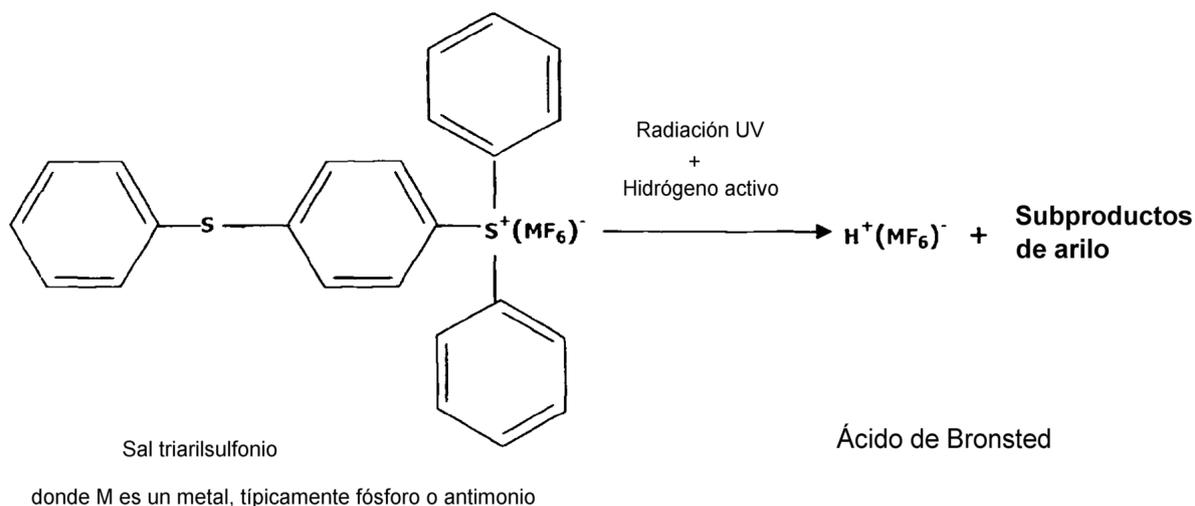
Tradicionalmente, por lo tanto, el uso de reticulación por radicales libres por UV se ha restringido al curado o polimerización de monómeros u oligómeros funcionales líquidos o de baja viscosidad, tales como acrilatos, metacrilatos y poliésteres insaturados, en aplicaciones de recubrimiento fino (típicamente menor de 0,250 mm, más típicamente menor de 0,100 mm), tales como recubrimientos de película, pinturas, tintas y barnices, o para sellantes y adhesivos sensibles a la presión, con lo que los monómeros u oligómeros líquidos o de baja viscosidad se convierten en un material sólido o de tipo gel.

La reticulación por UV por reacción iónica, es decir, polimerización aniónica o catiónica, y más particularmente polimerización catiónica, históricamente ha encontrado un uso limitado en comparación con los procesos por radicales libres por UV debido a la ausencia de disponibilidad de fotoiniciadores catiónicos eficaces. Sin embargo, los avances técnicos recientes en fotoquímica catiónica están haciendo ahora a esta técnica más atractiva para aplicaciones comerciales. El proceso depende de la polimerización catiónica de epoxi, oxetano, éter vinílico y funcionalidades similares por ácidos protónicos fuertes creados por la irradiación UV de sales onio, tales como sales aril diazonio, sales triarilsulfonio y diarilyodonio, por ejemplo. El primer tipo genera ácidos de Lewis mientras que los dos últimos tipos producen ácidos de Bronsted, siendo estos preferibles como entidades iniciadoras para polimerización catiónica.

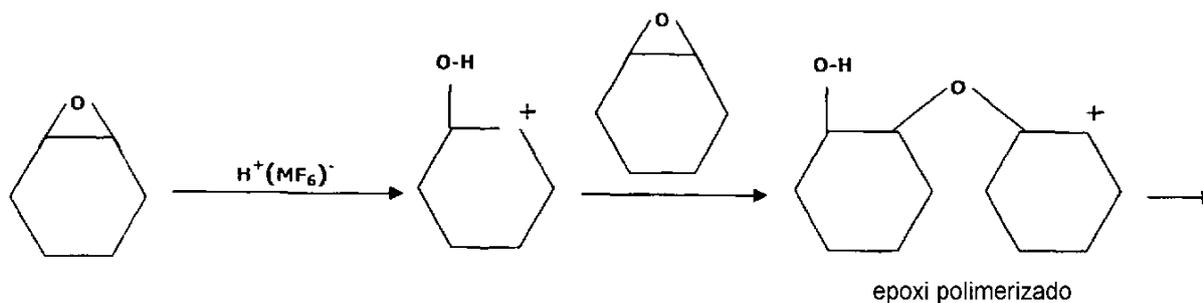
Una característica muy útil de la polimerización catiónica es que la reacción es principalmente independiente del espesor y continuará transcurriendo hasta completarse “en la oscuridad” después de que la fuente de UV se haya retirado. Además, la reacción de fotoiniciación catiónica no está inhibida por oxígeno como lo está la fotoiniciación por radicales libres.

Un ejemplo de un mecanismo de reacción catiónica típico se muestra a continuación respecto a la polimerización de un epóxido cicloalifático.

Etapa de reacción 1: En la irradiación con UV, el fotoiniciador catiónico interacciona con el hidrógeno activo presente de forma natural para producir un ácido protónico fuerte o de Bronsted, y diversos compuestos de aril sulfuro:



Etapa de reacción 2: El ácido protonará los grupos epoxi u oxirano, y la polimerización transcurre entonces por una reacción de apertura de anillo:



Técnica anterior

5 La Patente Europea 0490854A2 describe un intento de abordar el problema de reticulación de materiales de polietileno extruidos relativamente gruesos por radiación UV (en este caso, una tira extruida de 0,5 mm de espesor). Un fotoiniciador por radicales libres de benzofenona patentado que tiene baja presión de vapor y alta solubilidad en polímero se usa en combinación con un promotor reticulable para efectuar la reticulación rápida del polietileno extruido. Sin embargo, debido a los problemas asociados con la penetración de UV descritos anteriormente, es necesario realizar la operación de reticulación en estado fundido, en otras palabras, antes de que el polímero haya solidificado o cristalizado. Esto restringe severamente el uso de este método en la mayoría de operaciones de extrusión, donde es necesario conformar el polímero y enfriar el material por debajo de su punto de fusión inmediatamente después de salir de la boquilla de la extrusora. La reticulación del polímero en el estado fundido necesariamente fija la forma del extruido o aumenta drásticamente la viscosidad del material, limitando de esta manera cualquier operación de dimensionado o conformado que pueda ser necesario realizar aguas abajo. También es prácticamente muy difícil insertar un dispositivo de radiación UV entre el troquel de la extrusora y el equipo de enfriamiento adyacente, tal como agua o un recubrimiento apilado, sin impedir severamente la operación de extrusión global.

20 La Solicitud de Patente Japonesa 05024109A2 usa una técnica por radicales libres similar para reticular un tubo de poliolefina extruido que después se expande para crear un producto tubular termo-contráctil. De nuevo este proceso se realiza en el estado fundido, de manera que las limitaciones descritas anteriormente permanecen sin abordar.

25 Sumario de la invención

30 La presente invención supera las deficiencias mencionadas anteriormente de la reticulación por UV y la técnica anterior mencionada anteriormente proporcionando un medio con el que los materiales de poliolefina y basados en poliolefina extruidos, moldeados o formados, del espesor funcional requerido para aplicaciones tales como recubrimientos de tubería, recubrimientos termo-contráctiles y aislamientos de hilos y cables, pueda reticularse en el estado sólido. Además, la reticulación no está restringida a realizarse en una operación separada posterior a la operación de moldeo por extrusión o formación.

La presente invención proporciona un proceso para preparar un artículo o recubrimiento termoestable, reticulado, por UV que comprende: (a) formar una mezcla que comprende: (i) una poliolefina seleccionada entre uno o más miembros del grupo que consiste en polietileno y polipropileno, y copolímeros y terpolímeros de los mismos: (ii) grupos funcionales polimerizables catiónicamente, estando los grupos funcionales polimerizables catiónicamente unidos covalentemente a dichas moléculas de poliolefina; y (iii) un fotoiniciador catiónico en una cantidad eficaz para iniciar el curado de dicha composición; (b) procesar en estado fundido de la mezcla para producir un artículo procesado en estado fundido que tiene un primer ajuste de dimensiones; (c) enfriar el artículo procesado en estado fundido a un estado sólido; y (d) reticular el artículo procesado en estado fundido por exposición a radiación UV para de esta manera producir dicho artículo termoestable reticulado por UV en el que la reticulación confiere características termoestables al artículo de manera que, cuando el artículo se calienta a una temperatura por encima del punto de fusión cristalino de la poliolefina, éste se reblandece pero no se hace líquido.

El proceso puede comprender adicionalmente las etapas de:

(e) calentar el artículo termoestable reticulado por UV a una primera temperatura a la que se reblandece pero no se funde; (f) estirar el artículo reblandecido de manera que el artículo se expanda más allá del primer ajuste de dimensiones; y (g) enfriar el artículo estirado a una segunda temperatura por debajo de la temperatura a la que el artículo se reblandece mientras se mantiene el artículo en su forma estirada.

20 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Composición

Componente de poliolefina:

El componente de poliolefina se selecciona entre uno o más miembros del grupo que comprende polietileno y polipropileno y copolímeros y terpolímeros de los mismos.

En una realización, el componente de poliolefinas se selecciona entre el grupo que comprende polietileno, copolímeros de etileno y terpolímeros de etileno.

El polietileno puede seleccionarse entre el grupo que comprende polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de densidad media lineal (LMDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y mezclas de los mismos.

Los términos HDPE, MDPE y LDPE como se usan en este documento se definen de acuerdo con las definiciones de la norma D1248 de la Sociedad Americana para Ensayo y Materiales (ASTM). El LDPE se define como que tiene una densidad de 0,910 a 0,925 g/cm³, MDPE tiene una densidad que varía de 0,926 a 0,940 g/cm³ y el HDPE tiene una densidad de al menos 0,941 g/cm³. La densidad de VLDPE varía de aproximadamente 0,880 a 0,910 g/cm³, mientras que las densidades de LLDPE y LMDPE generalmente están dentro de los mismos intervalos que LDPE y MDPE, respectivamente. El polietileno incluye homopolímeros de etileno, así como copolímeros y terpolímeros en los que el etileno está copolimerizado con una o más alfa olefinas superiores tales como propeno, buteno, hexano y octeno.

Los copolímeros de etileno pueden seleccionarse también entre etilen propileno, acetato de etilen vinilo, alcohol etilen vinílico, acrilato de etilen metilo, acrilato de etilen etilo y acrilato de etilen butilo. Los terpolímeros de etileno pueden seleccionarse también entre acrilatos de etilen metilo, etilo o butilo con anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo, terpolímeros de dieno de etilen propileno y etilen propileno con anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo.

En otra realización, el componente de poliolefina se selecciona entre el grupo que comprende polipropileno y copolímeros de propileno. El polipropileno puede seleccionarse entre el grupo que comprende polipropileno predominantemente isotáctico. El polipropileno incluye homopolímeros de propileno así como copolímeros de propileno con otras alfa olefinas, tales como etileno y buteno.

Los copolímeros de propileno pueden seleccionarse también entre propileno con anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo.

Los polímeros que comprenden el componente de poliolefina preferentemente pueden fabricarse usando catalizadores de metaloceno, conocidos también como catalizadores de un solo sitio, estéreo-específicos o de geometría restringida, y pueden comprender también una distribución de peso molecular bimodal.

El componente de poliolefina se añade a la composición en una cantidad que varía de 10 al 98 por ciento en peso, preferentemente en el intervalo del 50 al 95 por ciento en peso.

65

Componente funcional polimerizable catiónicamente:

5 El componente que comprende grupos funcionales polimerizables catiónicamente comprende polímeros, tales como poliolefinas, que contienen grupos funcionales polimerizables catiónicamente tales como funcionalidades basadas en glicidil metacrilato, epoxi, oxetano y viniléter. Por ejemplo, los polímeros funcionales pueden seleccionarse entre homopolímeros de polietileno o polipropileno y copolímeros injertados, copolimerizados o mezclados con uno o más grupos funcionales polimerizables catiónicamente.

10 Los grupos funcionales polimerizables catiónicamente pueden seleccionarse entre el grupo que comprende: metacrilatos de glicidilo, éteres de glicidilo, éteres de vinilo, éteres de divinilo, epóxidos, diepóxidos, oxazolinas, oxetanos, epoxi acrilatos, epoxi silanos, epoxi siloxanos y polioles y mezclas de los mismos.

15 Los grupos funcionales polimerizables catiónicamente están unidos covalentemente al componente de poliolefina de la composición, descrito anteriormente. Esto puede conseguirse típicamente por copolimerización directa de un monómero funcional con el monómero o monómeros de olefina, o injertando el monómero funcional sobre la molécula de poliolefina usando un iniciador por radicales libres de peróxido, tal como peróxido de dicumilo, por ejemplo.

20 En otra realización, los grupos funcionales polimerizables catiónicamente se añaden como monómeros u oligómeros funcionales separados, que pueden estar injertados al componente de poliolefina antes de o in situ con el procesamiento en estado fundido del artículo terminado. Puede usarse un iniciador de peróxido, tal como peróxido de dicumilo, para promover la reacción de injerto, aunque el injerto puede iniciarse también como resultado de la irradiación por UV del artículo. Los ejemplos de monómeros y oligómeros funcionales incluyen aceites vegetales epoxidados y ésteres, tales como aceite de semilla de soja epoxidado, soyato de octilo epoxidado y semilla de linato de epoxi metilo, alfa olefinas epoxidadas incluyendo aquellas que varían en la longitud de la cadena molecular de C₁₀ a C₃₀, polibuteno epoxidado, epóxidos cicloalifáticos tales como carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano y bis-3,4-(epoxiciclohexilmetil) adipato, epoxi acrilatos y metacrilatos tales como epoxi diacrilato de bisfenol A y epoxi acrilatos alifáticos, epoxi silanos tales como silano γ -glicidoxipropiltrimetoxi, oxetanos tales como oxetano de 3-etil-3-hidroximetilo y éteres de vinilo tales como octadecil vinil éter, butanodiol divinil éter, trietilenglicol divinil éter, y ésteres y uretanos terminados en vinil éter.

35 El componente funcional se añade en una cantidad que es suficiente para proporcionar a la composición o artículo conformado producido a partir del mismo con propiedades termoestables, una vez que la composición o artículo se ha reticulado por radiación UV. Por ejemplo, los grupos funcionales polimerizables catiónicamente pueden añadirse a la composición en una cantidad que varía del 0,1 al 50 por ciento en peso, preferentemente en el intervalo del 1 al 20 por ciento en peso.

Fotoiniciador catiónico

40 El fotoiniciador catiónico puede ser una sal onio sensible a radiación y puede seleccionarse entre el grupo que comprende sales diazonio, halonio, yodonio, sulfonio y sulfoxonio sensibles a radiación.

45 Los ejemplos de sales onio sensibles a radiación incluyen sales arildiazonio, sales arilyodonio, sales diarilyodonio, sales alquilarilyodonio, sales arilsulfonio, sales triarilsulfonio, sales diarilbromonio, sales triarilselenonio, sales troxantonio, sales triarilsulfoxonio, sales ariloxisulfoxonio, sales dialquilacilsulfoxonio, sales dialquilfenacilsulfonio y sales dialquil-4-hidroxifenilsulfonio.

50 En una realización, el fotoiniciador catiónico se selecciona entre hexafluorofosfato de triarilsulfonio y hexafluorantimonato de diarilyodonio.

Como alternativa, el fotoiniciador catiónico puede seleccionarse entre uno o más miembros del grupo que comprende complejos de areno de hierro, sales ferrocenio, sales tiopirilio, sulfoniloxi cetonas, acil silanos y silil bencil éteres.

55 Adicionalmente, el fotoiniciador catiónico puede combinarse con un disolvente de vehículo orgánico tal como alquil o alquilen carbonato, acetato o propionato. Los ejemplos de éstos incluyen etilen carbonato, propilen carbonato, dietil carbonato, dimetil carbonato, etil metil carbonato, butilen carbonato metil acetato, etil acetato, etil propionato y metil propionato.

60 El fotoiniciador catiónico se añade en una cantidad eficaz para iniciar la reticulación por UV de la composición o un artículo conformado producido a partir de la composición. Por ejemplo, el fotoiniciador catiónico puede añadirse a la composición en una cantidad que varía del 0,1 al 10 por ciento en peso preferentemente en el intervalo del 0,5 al 5 por ciento en peso.

65

Componente funcional polimerizable por radicales libres:

La composición curable por UV de acuerdo con la invención puede comprender adicionalmente grupos funcionales polimerizables por radicales libres tales como acrilatos y metacrilatos, preferentemente unidos covalentemente al componente de poliolefina de la formulación. Los ejemplos incluyen poliolefinas modificadas con acrilatos, metacrilatos y glicidil metacrilatos y monómeros polifuncionales y oligómeros tales como acrilatos y metacrilatos, incluyendo poliéster, polioli, epoxi y poliéter acrilatos y metacrilatos.

Los grupos radicales libres se añaden en una cantidad eficaz para acelerar el curado de la composición o un artículo conformado producido a partir de la composición. Por ejemplo, los grupos radicales libres pueden añadirse a la composición en una cantidad que varía de 0 al 50 por ciento en peso, preferentemente en el intervalo del 1 al 20 por ciento en peso.

Fotoiniciador por radicales libres:

La composición de polímero curable por UV de acuerdo con la invención puede comprender adicionalmente un fotoiniciador por radicales libres para aumentar la velocidad de iniciación de la reticulación y maximizar el curado. Se apreciará que el fotoiniciador por radicales libres puede añadirse opcionalmente a la composición, incluya la composición o no también un componente polimerizable por radicales libres.

El fotoiniciador por radicales libres puede seleccionarse entre uno o más miembros del grupo que comprende benzofenonas, acetofenonas, éteres de benzoína, bencilos, bencil cetales, benzoil oximas, aminobenzoatos, aminocetonas, hidroxicetonas, etil aminas, etanolaminas, alquilfenonas, antracenos, antraquinonas, antrachinonas, xantonas, trioxantonas, quinonas, fluorenonas, peróxidos y óxidos de acilfosfina. Los ejemplos de fotoiniciadores por radicales libres incluyen benzofenona, 2,2-dietoxiacetofenona, 1-hidroxiciclohexilfenil cetona, bencil dimetilcetal y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina.

El fotoiniciador por radicales libres se añade en una cantidad eficaz para acelerar el curado de la composición o artículo conformado producido a partir de la composición. Por ejemplo, el fotoiniciador por radicales libres puede añadirse a la composición en una cantidad que varía del 0 al 10 por ciento en peso, preferentemente en el intervalo del 0,5 al 5 por ciento en peso.

Aditivo funcional:

La composición de polímero curable por UV de acuerdo con la invención puede comprender adicionalmente una cantidad eficaz de un aditivo funcional como un acelerador de la reticulación, promotor, sensibilizador o agente de transferencia de cadena.

El aditivo funcional puede seleccionarse entre el grupo que comprende acrilatos y metacrilatos mono y polifuncionales, incluyendo poliéster, polioli, acrilatos y metacrilatos de epoxi y poliéter, alílicos, cianuratos, maleimidias, tioles, alcoxisilanos y compuestos que contienen hidroxilo tales como hidroxicetonas, alcoholes, dioles y polioles. Los ejemplos de aditivos funcionales incluyen triacrilato de trimetilol propano, trimetacrilato de trimetilol propano, tetraacrilato de tetrametilol, triacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de etilenglicol, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, vinil trimetoxisilano, dimercaptodecano, maleato de dialilo, N,N-(m-fenileno)-bismaleimida, 1,4-butanodiol, etilenglicol, polipropilenglicol, 1-hidroxil ciclohexil fenil cetona y policaprolactona.

El aditivo funcional se añade en una cantidad eficaz para acelerar y maximizar el curado de la composición o un artículo conformado producido a partir de la composición. Por ejemplo, el aditivo funcional puede añadirse a la composición en una cantidad que varía del 0,1 al 20 por ciento en peso, preferentemente en el intervalo del 0,5 al 5 por ciento en peso.

Compatibilizadores:

La composición de polímero curable por UV de acuerdo con la invención puede comprender adicionalmente una cantidad eficaz de un compatibilizador seleccionado entre uno o más miembros del grupo que comprende: polietilenos y polipropilenos; copolímeros de etileno-propileno; elastómeros de dieno etileno-propileno; elastómeros de propileno-etileno cristalinos; elastómeros de poliolefina termoplásticos; poliolefinas de metaloceno; copolímeros de olefina cíclica; polioctenámeros; copolímeros de etileno con acetato de vinilo, alcohol vinílico y/o acrilatos de alquilo; polibutenos; polibutadienos hidrogenados y no hidrogenados; caucho de butilo, ionómeros de poliolefina, nanocompuestos de poliolefina; copolímeros de bloque seleccionados entre el grupo que comprende estireno-butadieno, estireno-butadieno-estireno, estireno-etileno/propileno y estireno-etileno/butileno-estireno; y todos los anteriores modificados opcionalmente con grupos funcionales reactivos seleccionados entre el grupo que consiste en silanos, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilatos, metacrilatos, glicidilmetacrilatos, epoxis, hidroxilos y anhídridos.

El compatibilizador se añade en una cantidad eficaz para potenciar la miscibilidad de los componentes de la composición y proporcionar propiedades mecánicas óptimas al artículo acabado. Por ejemplo, el compatibilizador puede añadirse a la composición en una cantidad que varía del 1 al 50 por ciento en peso, preferentemente en el intervalo del 1 al 20 por ciento en peso.

5

Antioxidantes y estabilizadores:

La composición de polímero curable por UV de acuerdo con la invención puede comprender adicionalmente uno o más antioxidantes y estabilizadores térmicos para evitar la degradación de la composición durante el procesamiento en estado fundido y posterior envejecimiento térmico del producto final. Los ejemplos de antioxidantes adecuados y estabilizadores térmicos incluyen aquellas clases de compuestos químicos conocidos como fenoles con impedimentos, aminas con impedimentos, fosfitos, bisfenoles, bencimidazoles, fenilendiaminas y dihidroquinolinas. Debe observarse también que estos antioxidantes y estabilizadores, si se añaden en cantidades excesivas, pueden convertirse en "aceptores de radiación", que actúan para limitar la eficacia de la radiación para inducir la reacción de reticulación deseada y el grado de reticulación resultante obtenible para una dosificación de radiación dada. También, la eficacia de los fotoiniciadores catiónicos puede verse afectada negativamente por la presencia de compuestos básicos, tales como aminas, por ejemplo.

10

15

La adición de antioxidantes y estabilizadores depende del grado requerido de estabilidad térmica requerida en el artículo final, pero típicamente se añaden en una cantidad que varía del 0,1 al 5 por ciento en peso de la composición total.

20

Agentes espumantes:

La composición de polímero curable por UV de acuerdo con la invención puede comprender adicionalmente uno o más agentes de espumación para la preparación de formulaciones espumadas o térmicamente aislantes. Los ejemplos de agentes de espumación adecuados incluyen uno o más miembros del grupo que comprende bicarbonato sódico, ácido cítrico, ácido tartárico, azodicarbonamida, 4,4-oxibis(benceno sulfonil)hidrazida, 5-fenil tetrazol, dinitrosopentametileno tetramina, p-toluen sulfonil semicarbácida, dióxido de carbono, nitrógeno, aire, helio, argón, hidrocarburos alifáticos tales como butanos, pentanos, hexanos y heptanos, hidrocarburos clorados tales como diclorometano y tricloroetileno, hidrofluorocarbonos tales como diclorotrifluoroetano y microesferas huecas, incluyendo vidrio, microesferas poliméricas o cerámicas.

25

30

El agente de espumación se añade a la composición en una cantidad adecuada para conseguir un grado deseado de espumación, que depende en parte del uso pretendido de la composición espumada. Un grado de espumación típico está en el intervalo del 10 al 50 por ciento en volumen.

35

Cargas y retardantes de llama:

La composición de polímero curable por UV de acuerdo con la invención puede comprender adicionalmente una o más cargas y/o retardantes de llama para un rendimiento o coste mejorado.

40

Las cargas pueden seleccionarse entre uno o más miembros del grupo que comprende carbonato de calcio, caolín, arcilla, mica, talco, sílice, wollastonita, barita, fibras de madera, fibras de vidrio, vidrio, microesferas poliméricas y cerámicas, negro de humo, nanocargas y óxidos metálicos tales como trióxido de antimonio, sílice y alúmina.

45

Los retardantes de llama pueden seleccionarse entre uno o más miembros del grupo que comprende retardantes de llama halogenados, tales como compuestos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos clorados y bromados, y retardantes de llama sin halógenos tales como trihidrato de aluminio, fosfatos orgánicos, compuestos de fósforo-nitrógeno y borato de cinc.

50

El nivel de carga o retardante de llama añadido depende del coste y requisitos de rendimiento del artículo terminado. En el caso de óxidos metálicos, se ha encontrado que los niveles preferidos están dentro del intervalo del 1 al 20 por ciento en peso.

55

Proceso

La composición de acuerdo con la invención se prepara mezclando en primer lugar los componentes mencionados anteriormente. Esto puede realizarse como una etapa separada antes del procesamiento en estado fundido del artículo terminado, o simultáneamente con el procesamiento en estado fundido del artículo terminado, usando un sistema de dosificación multicomponente, por ejemplo.

60

Cuando se realiza una etapa previa separada, los componentes se mezclan en estado fundido preferentemente mediante una máquina diseñada específicamente para ese fin, tal como una extrusora continua de solo tornillo o de doble tornillo, amasadora o mezcladora discontinua interna.

65

Se requiere injertar el componente funcional al componente de poliolefina usando un iniciador de peróxido, por ejemplo, esto se consigue mejor mediante una etapa separada antes del procesamiento en estado fundido y formación del artículo terminado, en una extrusora, mezcladora o reactor diseñado específicamente para la operación de injertado. La composición mezclada o injertada puede granularse entonces y almacenarse para un procesamiento en estado fundido posterior en el artículo acabado deseado.

En el caso de procesamiento por extrusión, es preferible que los componentes se añadan como sólidos granulados. Esta es típicamente la forma suministrada de los componentes de poliolefina o compatibilizadores poliméricos descritos anteriormente. Sin embargo, puesto que muchos de los aditivos mencionados anteriormente, y particularmente los antioxidantes, estabilizadores, cargas y retardantes de llama, son polvos de origen natural, es preferible preparar una mezcla madre granulada de antemano usando un polímero compatible como el vehículo o aglutinante para los aditivos. Como alternativa, puede ser posible combinar la operación de combinación y procesamiento por extrusión en una sola etapa si la extrusora usada es una extrusora denominada de combinación, tal como una extrusora de doble tornillo o amasadora. Se requiere tener cuidado aquí para asegurar que la dispersión completa de los aditivos ha ocurrido antes de que el material alcance el troquel de formación por extrusión y que cualquier fluctuación de flujo en estado fundido se ha eliminado. Puede requerirse también una bomba de engranajes o dispositivo de mezcla estática instalado entre el extremo del tornillo de la extrusora y la entrada al troquel de la extrusora.

En los casos donde los monómeros u oligómeros funcionales, fotoiniciadores y aceleradores de reticulación son líquidos, es preferible mezclar éstos directamente con la composición de polímero fundido. Por ejemplo, en una operación de extrusión con un solo tornillo esto se conseguiría usando un diseño de extrusora que tiene una zona de descompresión aproximadamente a medio camino a lo largo de su longitud, punto en el cual los aditivos líquidos se inyectan en la corriente de fundido polimérico. Como alternativa, los aditivos líquidos pueden recubrirse sobre los gránulos de polímero en una mezcladora multicomponente instalada por encima del puerto de alimentación principal de la extrusora. Otro método de incorporación de aditivos líquidos sería embeber en primer lugar éstos en un vehículo polimérico poroso, en cuyo caso pueden manipularse eficazmente de la misma manera que un polímero sólido granulado.

En todos los casos es importante distribuir homogéneamente los fotoiniciadores y aceleradores dentro del fundido polimérico y minimizar la pérdida de estos aditivos por volatilización. El diseño del tornillo de la extrusora es importante para conseguir una mezcla apropiada y transportar los componentes, y puede ser necesario incorporar barreras para fugas y elementos de mezcla. Adicionalmente, puede insertarse un accesorio de mezcla estática entre el extremo del tornillo y el troquel. Como alternativa, puede usarse una extrusora de doble tornillo que tiene elementos de tornillo separados e intercambiables.

El procesamiento y formación en estado fundido de la composición se realiza por técnicas de extrusión y moldeado usadas comúnmente en la industria. Los ejemplos de artículos extruidos incluyen tuberías, recubrimientos para tuberías, láminas, tubos, espumas y aislamiento eléctrico. En algunas realizaciones preferidas, la composición puede co-extruirse o laminarse con otros materiales de composiciones similares o distintas para formar estructuras laminadas que tienen capas discretas pero unidas íntimamente, teniendo cada capa diferentes propiedades funcionales. Por ejemplo, una lámina de polímero recubierta con adhesivo puede producirse por co-extrusión o laminado de la composición con un adhesivo. En otros ejemplos, la composición puede laminarse con capas menos caras o no reticulables, o puede extruirse encima de una capa o capas de protección contra corrosión, de una tubería de acero, proporcionando de esta manera un recubrimiento de tubería multicapa con una capa superior reticulable por UV. Los artículos moldeados pueden producirse por inyección, compresión o moldeo por soplado y los ejemplos incluyen artículos de aislamiento eléctrico tales como tapones finales, conectores de empalme y recubrimientos aislantes para escapes.

Una vez formado, el artículo se reticular por radiación UV. La invención permite que esta etapa se consiga al mismo tiempo que y en línea con la etapa de procesamiento y formación después de que el material haya solidificado o cristalizado. Por ejemplo, es posible instalar la fuente de radiación UV inmediatamente después de la operación de dimensionado y enfriamiento sobre una línea de extrusión, pero antes de la estación de terminación de producto. El producto, por lo tanto, no requiere una etapa de reticulación fuera de línea separada posterior al procesamiento o la operación de formación, reduciendo de esta manera significativamente los costes de procesamiento y mejorando la capacidad de producción del producto y la capacidad de fabricación de la planta.

La reticulación es la formación de enlaces covalentes permanentes entre cadenas de polímeros individuales que actúan para unir las cadenas de polímeros juntas y evitar que se separen irreversiblemente durante el calentamiento posterior. Es esa estructura reticulada la que, mientras retiene la naturaleza elastomérica del material, hace al material termoestable y resistente a la fusión, lo que a su vez es una propiedad deseable para producir artículos termo-contráctiles como se analiza más adelante. La reticulación proporciona también un artículo con una excelente resistencia térmica y a la deformación por calor, permitiéndole que mantenga la resistencia mecánica e integridad a altas temperaturas de servicio.

La fuente o fuentes de radiación UV comprenden una lámpara o una serie de lámparas y reflectores situados a lo largo de la longitud por encima y/o por debajo, o circunferencialmente alrededor del artículo formado. Las lámparas deberían emitir radiación en el intervalo de longitud de onda de 100 a 500 nanómetros y, más particularmente, en el intervalo de 200 a 400 nanómetros. El espectro de emisión de la fuente de UV debería ajustarse con el espectro de absorción del fotoiniciador UV tan de cerca como sea posible para maximizar la generación de especies fotoiniciadoras. Las lámparas de vapor de mercurio de presión media a alta son las usadas más habitualmente, típicamente de arco eléctrico o de descarga de microondas. Pueden usarse también lámparas de gases raros, tales como xenón. En el caso de lámparas de mercurio, la adición de haluros metálicos puede intensificar la producción de ciertas longitudes de onda específicas. Además de la longitud de onda, otros factores a considerar para la irradiación óptima son la intensidad de la radiación UV, dictada por la producción de energía de la lámpara (típicamente de 30 a 200 W/cm), la geometría de los reflectores de la lámpara (típicamente elíptico o parabólico), la distancia del artículo desde la fuente de UV y la dosificación, que también está relacionada con la velocidad de transporte del artículo a través de radiación UV.

Como se ha mencionado anteriormente, los artículos reticulados producidos de acuerdo con la invención, tales como lámina, tubos y formas moldeadas, pueden hacerse termo-contráctiles puesto que presentan la propiedad termoestable de no fundirse cuando se calientan a una temperatura cercana a o por encima del punto de fusión cristalino del componente de mayor punto de fusión. Esto es importante porque la estructura reticulada permite que el artículo se estire con una fuerza mínima y sin fundirse, y retiene su integridad mecánica cuando se calienta a esta temperatura. El artículo caliente se fija en este estado estirado enfriándolo rápidamente por debajo del punto de fusión cristalino mientras que el artículo se mantiene en su posición estirada, evitando las regiones cristalinas rígidas re-formadas de los componentes poliméricos del material que el artículo recupere espontáneamente sus dimensiones originales. El estirado del artículo puede conseguirse por medios mecánicos, neumáticos o hidráulicos. El enfriamiento del artículo en su estado activado puede conseguirse mediante un medio de enfriamiento tal como aire, agua u otro medio de transferencia de calor.

El recalentamiento posterior del artículo estirado por encima del punto de fusión provocará que las regiones cristalinas se vuelvan a fundir y la estructura recupere elastoméricamente sus dimensiones no estiradas originales. La estructura reticulada proporciona la fuerza de recuperación inicial y, de nuevo, asegura que el artículo no se funda y que mantenga su integridad mecánica.

Las etapas de calentamiento, estirado y enfriamiento descritas de esta manera para la producción de artículos termo-contráctiles pueden conseguirse como una operación separada posterior, o en línea con la operación de procesamiento, formación y reticulación por UV descrita anteriormente.

El grado de reticulación está cuantificado por mediciones de fracción de gel y de resistencia a tracción en caliente. La fracción de gel es la cantidad de polímero reticulado que queda después de que cualquier fracción no reticulada se haya retirado por calentamiento a reflujo en un disolvente caliente, tal como decahidronaftaleno o xileno. Esto da información sobre la extensión o cantidad de la red reticulada, pero no de la densidad o resistencia de la red. Una fracción de gel alta no necesariamente indica un rendimiento robusto del material reticulado por encima del punto de fusión. Para esto, es necesaria una medición de la resistencia a tracción por encima del punto de fusión del polímero, puesto que la reticulación está restringida fundamentalmente a las regiones amorfas del polímero. La resistencia a tracción en caliente, por lo tanto, proporciona información sobre el comportamiento mecánico del material por encima del punto de fusión y proporciona una nueva percepción de las propiedades, tales como las características de recuperación térmica y resistencia a la deformación en caliente del producto reticulado.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1a

Un terpolímero de etileno funcional (E-MA-GMA) que contenía un 24% en peso de acrilato de metilo y un 8% en peso de metacrilato de glicidilo y densidad $0,94 \text{ g/cm}^3$ y un índice de flujo de fusión de 6 dg/min se mezcló con un terpolímero de dieno de etileno propileno (EPDM) de densidad $0,908 \text{ g/cm}^3$ y un índice de flujo de fusión de 1,0 dg/min, un fotoiniciador catiónico que comprendía hexafluorofosfato de triarilsulfonio en propileno carbonato, fotoiniciador por radicales libres que comprendía 1-hidroxíciclohexilfenilcetona y benzofenona y una promotor de reticulación de triacrilato de trimetilopropano en las cantidades mostradas en la Tabla 1. El fotoiniciador catiónico líquido, el fotoiniciador por radicales libres y el promotor de reticulación se embebieron en un vehículo de HDPE poroso, a una proporción de aproximadamente 2:1, para ayudar en la mezcla con los componentes poliméricos. La mezcla se consiguió con una mezcladora de tambor, mezcladora de cinta, mezcladora de alta velocidad o sistema de alimentación multicomponente.

Los componentes mezclados se alimentaron a través de una extrusora de un solo tornillo L/D 24:1, equipada con un tornillo de mezcla de polietileno y un troquel laminar monocapa, y se extruyó a una temperatura de fusión de aproximadamente $140 \text{ }^\circ\text{C}$ en una lámina de aproximadamente 1,2 mm de espesor. La lámina extruida se fijó a las dimensiones requeridas de anchura, espesor y orientación haciéndola pasar a través de una pila de calandrado de 3 rodillos, refrigerada. La lámina solidificada y enfriada se transportó después a una distancia de 5 cm por debajo, y a

una velocidad de 200 cm por minuto a través de una fuente de radiación UV que comprende una lámpara de mercurio de presión media Tipo D que funcionaba a la longitud de onda de 250 a 400 nm y a aproximadamente 80 W/cm de intensidad.

- 5 La lámina reticulada por UV se ensayó entonces después de 24 horas para determinar el grado y la densidad de reticulación conseguido y para las propiedades mecánicas indicadas en la Tabla 2.

10 La lámina reticulada por UV se recalentó adicionalmente a una temperatura de aproximadamente 150 °C y después se estiró aproximadamente un 30% de su longitud usando un estirador mecánico. Mientras estaba en este estado estirado, la lámina se enfrió rápidamente por debajo de los puntos de fusión cristalinos de los polímeros que comprendían la composición para fijar la lámina a las dimensiones estiradas. La lámina termo-contráctil preparada de esta manera se laminó posteriormente con una capa de adhesivo de fusión en caliente y el calor se recuperó sobre una junta de tubería de acero soldada.

15 **Ejemplo 1b**

La lámina extruida y fundida del Ejemplo 1a se enrolló circunferencialmente alrededor de la superficie de una tubería de acero rotatoria recubierta previamente con una capa de protección contra la corrosión basada en epoxi, y se reticuló por UV usando una serie de lámparas UV situadas circunferencialmente alrededor de la tubería.

20 **Ejemplo 1c**

25 La composición del Ejemplo 1a se extruyó a través de un troquel anular, enfriándose el tubo o tubería formado de esta manera y reticulándose por UV como se ha descrito anteriormente. El tubo o tubería reticulado posteriormente puede hacerse termo-contráctil por recalentado, estirado y enfriado, como se ha descrito anteriormente.

Ejemplo 1d

30 La composición del Ejemplo 1a se moldeó por compresión en un casquillo terminal de cable eléctrico, se enfrió y después se reticula por UV. El casquillo terminal reticulado se recalentó posteriormente, se estiró y se enfrió para hacer termo-contráctil al casquillo terminal.

Ejemplo 2

35 Este ejemplo sigue el Ejemplo 1 excepto que el promotor de reticulación se elimina de la composición.

Ejemplo 3

40 Este ejemplo sigue el Ejemplo 1 excepto que el componente EPDM se reemplaza por un HDPE de 0,947 g/cm³ de densidad y un índice de flujo de fusión de 0,28 dg/min.

Ejemplo 4

45 Este ejemplo sigue el Ejemplo 1 excepto que el fotoiniciador por radicales libres y el promotor de reticulación se eliminan de la composición.

Ejemplo 5

50 Este ejemplo sigue el Ejemplo 1 excepto que la cantidad de E-MA-GMA se reduce y el componente EPDM se reemplaza por un HDPE de 0,947 g/cm³ de densidad y un índice de flujo de fusión de 0,28 dg/min.

Ejemplos 6, 7 y 8

55 Estos ejemplos examinan el efecto de incorporar trióxido de antimonio en la composición. Con la excepción de la adición de trióxido de antimonio, los Ejemplos 6 y 7 siguen los Ejemplos 1 y 4, respectivamente, mientras que el Ejemplo 8 sigue el Ejemplo 2, pero también elimina el iniciador catiónico.

Ejemplos 9 y 10

60 Los Ejemplos 9 y 10 siguen el Ejemplo 1 excepto que el componente EPDM está reemplazado por un HDPE de 0,947 g/cm³ de densidad y un índice de flujo de fusión de 0,28 dg/min, y el E-MA-GMA está reemplazado por un oligómero de epoxi-acrilato para examinar el efecto de incorporar el componente funcional polimerizable catiónicamente como un oligómero separado. El Ejemplo 10 difiere del Ejemplo 9 en que también incluye peróxido de dicumilo como un iniciador de injerto para dicho oligómero.

65

ES 2 382 122 T3

Los Ejemplos 2-10 se incluyen para fines comparativos. Las composiciones se prepararon mezclando los componentes indicados en la Tabla 1 usando una mezcladora interna de laboratorio Brabender ajustada a una temperatura de aproximadamente 200 °C. Las composiciones mezcladas se presionaron después en placas de un espesor aproximado de 1,0 mm y se reticularon con UV como se describe en el Ejemplo 1. Todas las cantidades mostradas en la Tabla 1 están en partes en peso de las composiciones respectivas.

TABLA 1: Composiciones

Ingrediente	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
E-MA-GMA	50	50	50	50	25	45	45	45		
EPDM	50	50		50		45	45	45		
HDPE			50		75				100	100
Iniciador Catiónico	1	1	1	1	1	1	1		1	1
Iniciador por Radicales Libres	1,5	1,5	1,5			1,5		1,5		
Promotor de Reticulación	1		1		1	1				
Trióxido de Antimonio						10	10	10		
Epoxi-Acrilato									2	2
Peróxido de Dicumilo										0,08

10

TABLA 2: Propiedades

Propiedad	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
Fracción de Gel (%)	73	74	47	69	30	71	55	49	4	10
Resistencia a Tracción en Caliente a 200 °C y 100% de Alargamiento (psi) (MPa)	68 (0,47)	58 (0,40)	40 (0,28)	97 (0,67)	28 (0,19)	100 (0,69)	110 (0,76)	6 (0,041)	1 (0,007)	9 (0,062)
Resistencia a Tracción Final a 23 °C (psi) (MPa)	14 (0,097)	17 (0,12)	15 (0,103)	15 (0,103)	23 (0,16)	11 (0,076)	15 (0,103)	6 (0,041)	33 (0,23)	29 (0,20)
Alargamiento Final a 23 °C (%)	300	300	310	300	400	320	310	570	840	280

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un artículo o recubrimiento termoestable, reticulado por ultravioleta, que comprende:
- 5 (a) formar una mezcla que comprende:
- (i) una poliolefina seleccionada entre uno o más miembros del grupo que consiste en polietileno, polipropileno, copolímeros de polietileno, terpolímeros de polietileno y copolímero de polipropileno;
- (ii) grupos funcionales polimerizables catiónicamente, en los que los grupos funcionales polimerizables catiónicamente están unidos covalentemente a dichas moléculas de poliolefina; y
- 10 (iii) un fotoiniciador catiónico en una cantidad eficaz para iniciar el curado de dicha composición;
- (b) procesar en estado fundido la mezcla para producir un artículo o recubrimiento procesado en estado fundido que tiene un primer ajuste de dimensiones;
- (c) enfriar el artículo o recubrimiento procesado en estado fundido hasta un estado sólido; y
- (d) reticular el artículo o recubrimiento procesado en estado fundido por exposición a radiación ultravioleta, para producir de esta manera dicho artículo termoestable, reticulado por ultravioleta, en el que la
- 15 reticulación confiere características termoestables al artículo o recubrimiento de manera que, cuando el artículo o recubrimiento se calienta a una temperatura por encima del punto de fusión cristalino de la poliolefina, se reblandece pero no se hace líquido.
2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente:
- 20 (e) calentar el artículo termoestable, reticulado por ultravioleta, a una primera temperatura a la que se reblandece pero no se funde;
- (f) estirar el artículo reblandecido de manera que el artículo se expande más allá del primer ajuste de dimensiones; y
- (g) enfriar en artículo estirado a una segunda temperatura por debajo de la temperatura a la que el artículo
- 25 se ha reblandecido mientras que el artículo se mantiene en la forma estirada.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en el que las etapas (a) y (b) se realizan simultáneamente o en el que la etapa (a) se realiza antes que la etapa (b) usando una máquina seleccionada entre el grupo que consiste en una combinadora continua de doble tornillo, una amasadora y una mezcladora discontinua interna.
- 30 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa de procesamiento en estado fundido (b) comprende extrusión o moldeado.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la radiación ultravioleta tiene una longitud de
- 35 onda de 200-500 nm.
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa de reticulación (d) se realiza en línea inmediatamente después de la etapa de procesamiento en estado fundido (b) y la etapa de enfriamiento (c).
- 40 7. El proceso de la reivindicación 2, en el que la etapa de calentamiento (e), la etapa de estirado (f) y la etapa de enfriamiento (g) se realizan en línea inmediatamente después de la etapa de procesamiento (b), la etapa de enfriamiento (c) y la etapa de reticulación (d).
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la etapa de reticulación (d) se realiza después de
- 45 que el artículo o recubrimiento haya solidificado o cristalizado.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la poliolefina se selecciona entre uno o más miembros del grupo que consiste en copolímeros de polietileno y terpolímeros de polietileno;
- 50 en el que dichos copolímeros de polietileno se selecciona entre uno o más miembros del grupo que consiste en etileno-propileno, etileno-buteno, etileno-hexeno, etileno-octeno, acetato de etilen vinilo, alcohol etilen vinílico, acrilato de etilen metilo, acrilato de etilen etilo y acrilato de etilen butilo; y
- en el que los terpolímeros de polietileno se seleccionan entre uno o más miembros del grupo que consiste en acrilatos de etilen metilo, etilo o butilo con anhídrido maleico o, terpolímeros de dieno de etilen propileno y etilen propileno con anhídrido maleico.
- 55 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que los grupos funcionales polimerizables catiónicamente se seleccionan entre uno o más miembros del grupo que consiste en metacrilatos de glicidilo, glicidil éteres, vinil éteres, divinil éteres, epóxidos, diepóxidos, oxazolinas, oxetanos, epoxi acrilatos, epoxi silanos, epoxi siloxanos y polioles.
- 60 11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el fotoiniciador catiónico se selecciona entre uno o más miembros del grupo que comprende sales onio sensibles a radiación seleccionadas entre sales diazonio, halonio, yodonio, sulfonio y sulfoxonio.
- 65 12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende adicionalmente un fotoiniciador por radicales libres y, opcionalmente, grupos funcionales polimerizables por radicales libres en cantidades eficaces para

acelerar el curado de dicha composición.

13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende adicionalmente una carga, en el que la carga comprende trióxido de antimonio.