

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 622**

51 Int. Cl.:
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10250352 .1**
96 Fecha de presentación: **26.02.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2226355**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.2010**

54 Título: **Composiciones de poliolefina reticuladas por humedad**

30 Prioridad:
06.03.2009 US 399565

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.10.2012

73 Titular/es:
SHAWCOR LTD. (100.0%)
25 BETHRIDGE ROAD
TORONTO, ONTARIO M9W 1M7, CA

72 Inventor/es:
JACKSON, PETER y
HEYDRICH, MARCUS P.

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 389 622 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 reticuladas por humedad

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones poliméricas y a sus usos, y más particularmente a composiciones reticuladas por humedad de polímeros basados en polietileno y basados en polipropileno, y a revestimientos y materiales aislantes que contienen estas composiciones.

Antecedentes de la invención

10 Los polipropilenos son adecuados idealmente para la preparación de revestimientos y materiales aislantes diseñados para usar a temperaturas de funcionamiento superiores a las que pueden resistir otras poliolefinas, tales como, por ejemplo, polietileno, que muestra temperaturas de reblandecimiento y de fusión inferiores. Los polietilenos tienen un punto de fusión máximo, determinado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), de aproximadamente 135°C, mientras que los polipropilenos pueden tener puntos de fusión de hasta 175°C. Como tales, los polipropilenos pueden resistir temperaturas de funcionamiento más altas sin dañarse o deformarse permanentemente.

15 Otras características atractivas de los polipropilenos son su alta rigidez, resistencia a la abrasión, resistencia al impacto, dureza, bajo coste y densidad relativamente baja. Las aplicaciones para los revestimientos y aislamientos basados en polipropileno incluyen aislamiento para alambres y cables eléctricos, manguitos protectores para la corrosión termorretráctiles para juntas de tuberías de transmisión de altas temperaturas, tubos o formas termorretráctiles para aislamiento eléctrico y protección mecánica, u otras aplicaciones que necesitan mayor dureza y rigidez de las que se consiguen con los sistemas basados en polietileno.

20 Para aumentar al máximo la resistencia térmica y las propiedades físicas, es necesario impartir alguna característica termoendurecible al material. Esto se hace mediante reticulación del polímero hasta el punto necesario. Esto vuelve el material resistente a la fusión y al flujo cuando se calienta a una temperatura próxima o superior al punto de fusión cristalino del componente polimérico con el punto de fusión más alto de la composición. Esta característica es necesaria para la producción de materiales de aislamiento de alta temperatura y de artículos termorretráctiles. En el último caso, la reticulación imparte características de contracción controlada y vuelve el material resistente a la fusión cuando se calienta a la temperatura necesaria para llevar a cabo la contracción.

25 Se conocen en la técnica anterior varios ejemplos de composiciones poliméricas reticuladas que contienen polipropileno. La patente de EE.UU. nº 6.569.915 describe artículos termorretráctiles que comprenden una composición reticulada por radiación basada predominantemente en polipropileno y que comprende también un elastómero de etileno-propileno. Las patentes de EE.UU. nº 6.455.637, 6.465.547 y 6.794.453 se refieren a artículos que comprenden composiciones reticuladas por humedad, basadas predominantemente en polipropileno, que incluyen también cantidades de poliolefina injertada con silano. Las composiciones basadas predominantemente en polipropileno, descritas y reivindicadas en estas patentes, tienen todas alta rigidez, dureza y resistencia a la deformación térmica, haciéndolas adecuadas para usar en aplicaciones exigentes tales como manguitos protectores para tuberías de transmisión de altas temperaturas en las que la temperatura de funcionamiento está típicamente en el intervalo de 110-130°C, o superior.

30 Hay, sin embargo, situaciones en las que es deseable proporcionar composiciones y artículos con rigidez, dureza e integridad mecánica similares a las de las composiciones reticuladas basadas en polipropileno, pero con una capacidad moderada a altas temperaturas, como se determina mediante las propiedades mecánicas que dependen de las prestaciones de los polímeros constituyentes por encima de sus puntos de reblandecimiento. En este aspecto, es conocido proporcionar composiciones poliméricas reticuladas por radiación que contienen polipropileno, que están basadas predominantemente en polietileno de densidad intermedia, lineal de densidad intermedia o de alta densidad, y cantidades inferiores de homopolímeros o copolímeros de polipropileno. Estos tipos de composiciones están descritos en la patente de EE.UU. nº 7.456.231. Permanece, sin embargo, la necesidad, de composiciones reticuladas por humedad que contienen polipropileno, con una capacidad moderada a altas temperaturas.

Sumario de la invención

35 Conforme a la invención, se proporcionan composiciones poliméricas reticulables por humedad, y artículos reticulados por humedad preparados a partir de ellas. Las composiciones y artículos están basados predominantemente en combinaciones de polietileno y polipropileno, en las que los componentes de polietileno y polipropileno están presentes cada uno en las composiciones y artículos en cantidades inferiores a 50 por ciento en peso. Los inventores han encontrado que los artículos conforme a la invención, después de reticulación por humedad, tienen una rigidez y dureza similares a las de las composiciones que contienen polipropileno de la técnica anterior descritas anteriormente, sin la necesidad de polipropileno como el ingrediente predominante. Estas propiedades pueden lograrse, por ejemplo, manteniendo el cociente polipropileno:polietileno en la composición similar al contenido en las composiciones de la técnica anterior basadas predominantemente en polipropileno. Esto se consigue reduciendo el contenido tanto de polipropileno como polietileno por debajo de 50 por ciento en peso de

la composición. Además, las composiciones conforme a la invención ofrecen una capacidad de elaboración por extrusión mejorada, en cuanto a rendimiento y control de fabricación.

Los artículos reticulados por humedad conforme a la invención son adecuados para usar en aplicaciones que requieran un menor grado de resistencia térmica que en el caso típico de composiciones que están comprendidas predominantemente por polipropileno. Más específicamente, los artículos reticulados por humedad conforme a la invención son adecuados para usar a temperaturas de funcionamiento inferiores a los puntos de reblandecimiento de los componentes de polietileno y polipropileno, típicamente hasta aproximadamente 110°C. Tales artículos incluyen productos para tubos termorretráctiles para protección mecánica, alivio de la tensión y aislamiento de empalmes, conexiones y terminaciones eléctricos y electrónicos; y aislamiento eléctrico para alambres y cables en los que la dureza y rigidez a alta temperatura, y la estabilidad térmica a largo plazo son requisitos importantes.

La composición polimérica reticulable por humedad comprende (a) menos de 50% en peso de una poliolefina basada en etileno seleccionada del grupo que comprende homopolímeros de polietileno y copolímeros de etileno con olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono; (b) menos de 50 por ciento en peso de una poliolefina basada en propileno seleccionada del grupo que comprende homopolímeros de polipropileno y copolímeros de propileno con otras olefinas; y (c) grupos de silano hidrolizables. La composición está basada predominantemente en una cantidad combinada de la poliolefina basada en polietileno y la poliolefina basada en polipropileno.

La invención proporciona un artículo termoendurecido reticulado por humedad. El artículo comprende una composición polimérica, en la que la composición comprende (a) menos de 50 por ciento en peso de una poliolefina basada en etileno, en la que la poliolefina basada en etileno contiene grupos de silano hidrolizables, y se selecciona del grupo que consiste en un homopolímero de polietileno injertado con un silano orgánico, un copolímero de polietileno injertado con un silano orgánico, un copolímero de un monómero etilénico insaturado con un silano orgánico, y sus mezclas; (b) menos de 50 por ciento en peso de una poliolefina basada en propileno seleccionada del grupo que consiste en un homopolímero de polipropileno, un copolímero de propileno con otra olefina, y sus mezclas; y (c) un catalizador de condensación de silanol. La cantidad combinada de la poliolefina basada en etileno y la poliolefina basada en propileno es superior a 50% en peso de la composición; y el artículo es reticulado por humedad mediante la hidrólisis de los grupos de silano.

En el artículo termoendurecido reticulado por humedad conforme a la invención, el artículo posee un grado suficiente de reticulación, para que cuando el artículo se calienta a una temperatura por encima del punto de fusión cristalino de la poliolefina basada en propileno, se reblandece pero no se vuelve líquido.

En las composiciones poliméricas reticulables por humedad y en los artículos termoendurecidos reticulados por humedad conforme a la invención, la cantidad combinada de la poliolefina basada en etileno y la poliolefina basada en propileno en la composición es superior a 50% en peso, por ejemplo desde aproximadamente 70% hasta aproximadamente 95% en peso. La poliolefina basada en etileno puede estar presente en la composición en una cantidad desde aproximadamente 30% hasta aproximadamente 48% en peso, y la poliolefina basada en propileno puede estar presente en la composición en una cantidad desde aproximadamente 35% hasta aproximadamente 48% en peso.

En las composiciones poliméricas reticulables por humedad y en los artículos termoendurecidos reticulados por humedad conforme a la invención, la poliolefina basada en etileno puede comprender un homopolímero de polietileno o un copolímero de polietileno seleccionado del grupo que comprende polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de densidad intermedia (MDPE), polietileno de muy baja densidad (VLPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

En las composiciones poliméricas reticulables por humedad y en los artículos termoendurecidos reticulados por humedad conforme a la invención, la poliolefina basada en etileno puede comprender un copolímero de etileno con una olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, en el que la olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono se selecciona del grupo que consiste en propileno, buteno, hexeno, octeno, etiliden-norborneno, acetato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, y sus mezclas, con el copolímero comprendiendo desde aproximadamente 60% hasta aproximadamente 95% en peso de etileno. Por ejemplo, la poliolefina basada en etileno puede comprender un elastómero de etileno-propileno o un elastómero de etileno-propileno-dieno.

En las composiciones poliméricas reticulables por humedad y en los artículos termoendurecidos reticulados por humedad conforme a la invención, la poliolefina basada en propileno puede comprender un copolímero de propileno y etileno que comprende al menos aproximadamente 80% en peso de propileno. La poliolefina basada en propileno puede comprender un propileno modificado por reacción con un compuesto seleccionado del grupo que consiste en silano, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato, metacrilato, metacrilato de glicidilo, anhídrido, y sus mezclas.

En las composiciones poliméricas reticulables por humedad y en los artículos termoendurecidos reticulados por humedad conforme a la invención, los grupos de silano hidrolizables pueden ser incorporados a la composición injertando un silano orgánico en un componente de poliolefina, en presencia de un iniciador de radicales libres. Por lo tanto, las composiciones que contienen un componente de poliolefina injertada con silano comprenden además un iniciador de radicales libres. El componente de poliolefina puede comprender la poliolefina basada en etileno o una

mezcla de la poliolefina basada en etileno con al menos una parte de la poliolefina basada en propileno. Alternativamente, los grupos de silano hidrolizables pueden incorporarse a la composición mediante copolimerización de un monómero etilénico insaturado con un silano orgánico.

5 Las composiciones poliméricas reticulables por humedad y los artículos termoendurecidos reticulados por humedad conforme a la invención, pueden comprender además uno o más ingredientes opcionales seleccionados del grupo que comprende agentes de pigmentación, cargas minerales, aditivos pirorretardantes, antioxidantes, estabilizadores de UV, lubricantes y compatibilizantes. Cuando se añade un compatibilizante, puede estar presente en la composición en una cantidad desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 10% en peso, y puede seleccionarse del grupo que consiste en: elastómeros de etileno-propileno-dieno; elastómeros de propileno
10 cristalino-etileno; elastómeros termoplásticos de poliolefina; poliolefinas de metaloceno; copolímeros de olefinas cíclicas; polioctenámeros; copolímeros de etileno-acetato de vinilo; copolímeros de etileno-alcohol vinílico; copolímeros de etileno-acrilato de alquilo; polibutenos; polibutadienos hidrogenados; polibutadienos no hidrogenados; caucho de butilo; poliolefinas modificadas con grupos funcionales reactivos seleccionados del grupo que comprende silanos, alcoholes, aminas, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilatos, metacrilatos, metacrilatos de glicidilo, y anhídridos; ionómeros de poliolefina; nanocompuestos de poliolefina; copolímeros en bloque de
15 estireno-butadieno; copolímeros en bloque de estireno-butadieno-estireno; copolímeros en bloque de estireno-etileno/propileno-estireno; copolímeros en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno; y sus mezclas. Por ejemplo, el compatibilizante puede comprender un copolímero de estireno-etileno/butileno-estireno.

20 En las composiciones poliméricas reticulables por humedad y en los artículos termoendurecidos reticulados por humedad conforme a la invención, el cociente en peso entre la poliolefina basada en polipropileno y la poliolefina basada en polietileno puede ser desde aproximadamente 1,6:1 hasta aproximadamente 0,7:1, o desde aproximadamente 1,4:1 hasta aproximadamente 0,9:1.

25 Los artículos termoendurecidos reticulados por humedad conforme a la invención pueden tener una fracción de gel superior a aproximadamente 25%, y pueden ser termorretráctiles. Por ejemplo, el artículo puede estar en forma de un producto para tubos termorretráctil tal como aislamiento para alambre o cable.

Descripción detallada

30 La invención proporciona composiciones poliméricas reticulables por humedad y artículos reticulados por humedad preparados a partir de ellas. Las composiciones y artículos de la invención están basados predominantemente en combinaciones de poliolefinas basadas en etileno y poliolefinas basadas en propileno, cada una de las cuales está contenida en las composiciones y artículos en cantidades inferiores a 50 por ciento en peso. El uso de la expresión "predominantemente" en la presente invención, con referencia a las composiciones y artículos conforme a la invención, quiere decir al menos 50 por ciento en peso. A menos que se indique de otra manera, todos los tantos por
ciento mencionados en la presente invención son tantos por ciento en peso.

35 Las poliolefinas basadas en etileno adecuadas para usar en las composiciones y artículos de la invención incluyen homopolímeros de polietileno y copolímeros de etileno con una olefina distinta al etileno que tiene desde 3 hasta 20 átomos de carbono.

40 Los homopolímeros y copolímeros de polietileno pueden seleccionarse de polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad intermedia (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de muy baja densidad (VLDPE). Las expresiones HDPE, LDPE, MPDE, VLDPE y LLDPE, como se usan en la presente invención, están definidas de acuerdo con la norma D 1248 de la *American Society for Testing and Materials* (ASTM). HDPE y LLPE son preferidos en algunas realizaciones de la invención.

45 Los copolímeros adecuados de etileno incluyen aquellos en los que la olefina distinta al etileno se selecciona del grupo que comprende propileno, buteno, hexeno, octeno, etiliden-norborneno, acetato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo. El copolímero de etileno puede comprender también un elastómero de etileno-propileno o etileno-propileno-dieno. Los copolímeros de etileno se preparan preferentemente usando catalizadores de metaloceno, también conocidos como catalizadores de un único centro activo, estereoespecíficos, o de geometría forzada, y pueden comprender también una distribución de peso molecular bimodal. En una realización de la invención, la poliolefina basada en etileno comprende un copolímero de etileno-octeno polimerizado usando un denominado catalizador de metaloceno.

50 La poliolefina basada en etileno puede comprender desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 100% en peso de etileno, por ejemplo, desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 95% en peso de etileno, o desde aproximadamente 80 hasta aproximadamente 95% en peso de etileno. La poliolefina basada en etileno puede tener una densidad de aproximadamente 0,85 a 0,97 g/cm³, un índice de flujo de fusión de aproximadamente 0,1 a 10 dg/min, y un punto de fusión cristalino de al menos aproximadamente 120°C.

55 La poliolefina basada en etileno está presente en la composición en una cantidad que es inferior a 50 por ciento en peso, aunque suficiente para reticular por humedad el artículo que se forma a partir de la composición. Típicamente, la cantidad de la poliolefina basada en etileno es superior a aproximadamente 5 por ciento e inferior a 50 por ciento

en peso, por ejemplo desde aproximadamente 5 por ciento hasta aproximadamente 48 por ciento en peso, desde aproximadamente 10 por ciento hasta 48 por ciento en peso, desde aproximadamente 20 por ciento hasta 48 por ciento en peso, desde aproximadamente 30 por ciento hasta 48 por ciento, o desde 34 hasta 47 por ciento en peso.

5 Las poliolefinas basadas en propileno adecuadas para usar en las composiciones y artículos de la invención incluyen homopolímeros de polipropileno y copolímeros de propileno con olefinas distintas al propileno. Los copolímeros de polipropileno adecuados incluyen copolímeros de propileno y etileno, y polipropileno modificado con grupos funcionales reactivos, tales como silanos, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilatos, metacrilatos, metacrilatos de glicidilo, y anhídridos. Cuando la poliolefina basada en propileno es un copolímero de polipropileno, contiene al menos aproximadamente 80% en peso de propileno, por ejemplo aproximadamente 90-95% de propileno. En una realización de la invención, la poliolefina basada en propileno es un copolímero que comprende aproximadamente 90-95% de propileno y aproximadamente 5-10% de etileno.

10 La poliolefina basada en propileno puede ser de naturaleza isotáctica, con una densidad de aproximadamente 0,85 a 0,91 g/cm³, y un índice de flujo de fusión de aproximadamente 0,1 a 10 dg/min. El punto de fusión de la poliolefina basada en propileno, determinado mediante DSC, puede ser al menos de aproximadamente 145°C, o al menos de aproximadamente 150°C, entendiéndose que el máximo punto de fusión del homopolímero de polipropileno es de aproximadamente 165°C, y puede ser preferiblemente al menos 20°C superior a la temperatura de funcionamiento del artículo formado con la composición.

15 La poliolefina basada en propileno está presente en la composición en una cantidad superior a aproximadamente 5 por ciento e inferior a 50 por ciento en peso, por ejemplo desde aproximadamente 5 por ciento hasta 48 por ciento en peso, desde aproximadamente 10 por ciento hasta 48 por ciento en peso, desde aproximadamente 20 por ciento hasta 48 por ciento en peso, desde aproximadamente 35 por ciento hasta 48 por ciento, o desde 37 hasta 47 por ciento en peso.

20 Como se ha mencionado anteriormente, las composiciones y artículos conforme a la invención están basados predominantemente en una combinación de las poliolefinas basadas en polietileno y las basadas en polipropileno. Por consiguiente, las poliolefinas basadas en polietileno y las basadas en polipropileno componen más del 50% en peso de las composiciones y artículos conforme a la invención. En algunas realizaciones de la invención, las poliolefinas basadas en polietileno y las basadas en polipropileno comprenden desde aproximadamente 65-95%, o desde aproximadamente 70-95%, o desde aproximadamente 75-90%, en peso de las composiciones y artículos conforme a la invención. Se apreciará que las composiciones y artículos se definen en la presente invención incluyendo las poliolefinas basadas en polietileno y las basadas en polipropileno, y todos los otros ingredientes opcionales y esenciales combinados con ellas. Estos otros ingredientes se describen más adelante.

25 El cociente entre las poliolefinas basadas en polietileno y las basadas en polipropileno puede variarse también para variar las propiedades de los artículos producidos conforme a la invención. En este aspecto, el cociente en peso de poliolefina basada en polipropileno: poliolefina basada en polietileno está típicamente dentro del intervalo de aproximadamente 5:1 a 1:5, más típicamente de aproximadamente 3:1 a 1:3, o de aproximadamente 2:1 a 1:2, o de aproximadamente 1,6:1 a 0,7:1. Cuando se desea que el artículo tenga propiedades similares a los artículos basados predominantemente en polipropileno, el cociente de poliolefina basada en polipropileno: poliolefina basada en polietileno es típicamente de aproximadamente 0,9:1 a 1,5:1, o de aproximadamente 0,9:1 a aproximadamente 1,4:1, o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1,4:1.

30 Las composiciones y artículos de la invención incluyen un componente de poliolefina modificada con silano, que comprende o una poliolefina injertada con silano o un copolímero de silano-olefina. El procedimiento para injertar químicamente moléculas de silano en un polímero para formar una resina injertada con silano, seguido de una hidrólisis catalizada y condensación del silano, es un procedimiento bien conocido y establecido, y está descrito en la patente de EE.UU. n° 3.646.155 mencionada anteriormente. La preparación de los copolímeros de silano-olefina está descrita en la patente de EE.UU. n° 4.413.066 mencionada anteriormente.

35 Los grupos de silano se introducen en el componente de poliolefina por reacción de un componente de poliolefina, o sus precursores monoméricos, con un silano orgánico con la fórmula general RR'SiY₂ o RSiY₃; en la que R representa un radical monovalente hidrocarbonado insaturado con olefina o hidrocarbonoxi, Y representa un radical orgánico hidrolizable y R' representa un radical monovalente hidrocarbonado insaturado con olefina o hidrocarbonoxi, o un radical orgánico hidrolizable.

40 El radical monovalente hidrocarbonado insaturado con olefina o hidrocarbonoxi puede seleccionarse del grupo que comprende radicales de vinilo, alilo, butenilo, ciclohexenilo, ciclopentadienilo o ciclohexadienilo.

45 El radical orgánico hidrolizable puede seleccionarse del grupo que comprende: radicales alcoxi tales como radicales metoxi, etoxi y butoxi; radicales aciloxi tales como radicales formiloxi, acetoxi y propionoxi; radicales oximo tales como -ON=C(CH₃)₂, -ON=CCH₃C₂H₅ y -ON=C(C₆H₅)₂; y radicales amino sustituidos seleccionados de radicales alquilamino y arilamino tales como -NHCH₃, -NHC₂H₅ y -NH(C₆H₅)₂.

En algunas realizaciones, el silano orgánico tiene la fórmula general $RSiY_3$, R es un radical vinílico y Y es un radical metoxi o etoxi. Ejemplos de silanos orgánicos con esta composición son viniltrietoxisilano y viniltrimetoxisilano.

5 La cantidad de silano que reacciona con el componente de poliolefina depende en parte de las condiciones de reacción y del grado de modificación deseado en la poliolefina. La proporción puede variar desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 50% en peso, basado en el peso total del componente de poliolefina modificada con silano, y puede ser desde aproximadamente 0,5 hasta 10% en peso, o desde aproximadamente 1,0 hasta 2,5% en peso.

10 Cuando el componente de poliolefina modificada con silano es una poliolefina injertada con silano, se mezcla un iniciador de radicales libres con el componente de poliolefina y el silano orgánico, para iniciar la reacción de injerto. El iniciador de radicales libres puede ser un peróxido orgánico seleccionado del grupo que comprende peróxido de benzoílo, peróxido de diclorobenzoílo, peróxido de dicumilo y peróxido de di-*terc*-butilo, siendo preferido el peróxido de dicumilo en algunas realizaciones de la invención. Los criterios para elegir un iniciador de radicales libres apropiado son conocidos por los expertos en la técnica, y están descritos en la patente de EE.UU. n° 3.646.155 mencionada anteriormente, y no se repetirán aquí. El iniciador de radicales libres puede añadirse en una cantidad desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1,0% en peso del componente de poliolefina modificada con silano, más preferiblemente desde aproximadamente 0,05 hasta 0,2% en peso.

20 Las poliolefinas injertadas con silano se forman por reacción del silano, el componente de poliolefina y el iniciador de radicales libres por encima del punto de fusión de las poliolefinas ahí contenidas, en condiciones en las que el componente de poliolefina se somete a elaboración mecánica, conforme a los procedimientos conocidos por los expertos en la técnica. Cuando el componente de poliolefina modificada con silano comprende una poliolefina injertada con silano, el componente de poliolefina comprende la poliolefina basada en etileno y, opcionalmente, al menos una parte de la poliolefina basada en propileno.

25 Los copolímeros de silano-olefina se preparan mediante polimerización de un monómero etilénico insaturado con un monómero de silano insaturado que contiene uno o más grupos hidrolizables, preferiblemente un silano orgánico como se ha descrito anteriormente, tal como viniltrimetoxisilano.

El componente de poliolefina modificada con silano se elabora posteriormente en estado fundido con un catalizador de condensación de silanol, para preparar un artículo conformado conforme a la invención.

30 Cuando el componente de poliolefina modificada con silano no incluye una cantidad de la poliolefina basada en propileno, o cuando se desea aumentar la cantidad de la poliolefina basada en propileno en la composición, también se añade una cantidad de la poliolefina basada en propileno a la mezcla, para ser elaborada en estado fundido. Se apreciará, sin embargo, que la cantidad total de la poliolefina basada en propileno contenida en la composición, y en el artículo conformado, no sobrepasa las cantidades expuestas anteriormente, independientemente de si se incluye o no algo de la poliolefina basada en propileno en la poliolefina injertada con silano.

35 El catalizador de condensación de silanol puede seleccionarse del grupo que comprende bases orgánicas, ácidos carboxílicos y compuestos organometálicos que incluyen titanatos orgánicos y complejos o carboxilatos de plomo, cobalto, hierro, níquel, cinc y estaño. Por ejemplo, el catalizador puede seleccionarse del grupo que comprende dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, octanoato de dibutilestaño, maleato de dioctilestaño, óxido de dibutilestaño y compuestos de titanio, tales como 2-etilhexóxido de titanio. En algunas realizaciones de la invención, el catalizador de condensación de silanol es dilaurato de dibutilestaño, aunque puede usarse cualquier material que catalice la reacción de condensación de silano. El catalizador de condensación de silanol puede añadirse en una cantidad desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 1 por ciento en peso del material de revestimiento, por ejemplo desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 0,5 por ciento en peso, o desde aproximadamente 0,1 hasta 0,2 por ciento en peso.

45 La composición puede comprender además uno o más ingredientes opcionales seleccionados del grupo que comprende agentes de pigmentación, cargas minerales, aditivos piroretardantes, antioxidantes, estabilizadores de UV, lubricantes y compatibilizantes.

50 El compatibilizante opcional puede seleccionarse de uno o más miembros del grupo que comprende: cualquiera de las poliolefinas basadas en etileno y poliolefinas basadas en propileno descritas anteriormente; elastómeros de etileno-propileno-dieno; elastómeros de propileno cristalino-etileno; elastómeros termoplásticos de poliolefina; poliolefinas de metaloceno; copolímeros de olefinas cíclicas; polioctenámeros; copolímeros de etileno con acetato de vinilo, alcohol vinílico, y/o acrilatos de alquilo; polibutenos; polibutadienos hidrogenados y no hidrogenados; caucho de butilo; poliolefinas modificadas con grupos funcionales reactivos seleccionados del grupo que comprende silanos, alcoholes, aminas, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilatos, metacrilatos, metacrilatos de glicidilo, y anhídridos; ionómeros de poliolefina; nanocompuestos de poliolefina; y copolímeros en bloque seleccionados del grupo que comprende estireno-butadieno, estireno-butadieno-estireno, estireno-etileno/propileno y estireno-etileno/butileno-estireno.

En cualquier composición dada conforme a la invención, el compatibilizante es diferente de los componentes de poliolefina basada en etileno y poliolefina basada en propileno de esa composición particular. Además, cuando el compatibilizante comprende una poliolefina basada en etileno y/o una poliolefina basada en propileno como se ha definido anteriormente, la cantidad de compatibilizante presente en la composición es tal que las cantidades totales de la poliolefina basada en etileno y la poliolefina basada en propileno en la composición caen dentro de los intervalos descritos anteriormente para estos componentes.

El compatibilizante puede añadirse a la composición en una cantidad de hasta aproximadamente 25 por ciento en peso, por ejemplo hasta aproximadamente 15 por ciento, o desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 10 por ciento en peso de la composición. La función del compatibilizante es principalmente promover la capacidad para el mezclado de la poliolefina basada en etileno y la poliolefina basada en propileno, cuando se mezclan conjuntamente, de tal modo que la mezcla muestre un comportamiento homogéneo durante el uso. La adición del compatibilizante puede no ser necesaria cuando los otros componentes de la composición muestran una capacidad natural para el mezclado o prestaciones satisfactorias. El compatibilizante puede añadirse a la composición durante la preparación del componente de poliolefina injertada con silano, es decir, mezclándolo con el componente de poliolefina, el silano orgánico y el iniciador de radicales libres. Alternativamente, el compatibilizante puede mezclarse con el componente de poliolefina modificada con silano y el catalizador de condensación de silanol antes de, o durante, la elaboración en estado fundido.

El estabilizador antioxidante puede elegirse de cualquier antioxidante o mezcla de antioxidantes adecuados, diseñados para impedir la degradación de la composición durante la elaboración en estado fundido, y posterior envejecimiento térmico del producto final. Los ejemplos de antioxidantes adecuados y estabilizadores térmicos incluyen las clases de productos químicos conocidos como fenoles impedidos, aminas impedidas, fosfitos, bisfenoles, bencimidazoles, fenilendiaminas y dihidroquinolinas. Pueden añadirse en cantidades desde aproximadamente 0,1 hasta 5% en peso de la composición, dependiendo de las propiedades de envejecimiento que se necesitan, y del tipo y cantidad de ingredientes desestabilizadores opcionales en la composición, por ejemplo pirorretardantes halogenados oargas minerales.

Someter el artículo conformado a la humedad, preferiblemente a una temperatura elevada, inducirá la reticulación de los grupos de silano mediante una hidrólisis y reacción de condensación combinadas. La humedad atmosférica es usualmente suficiente para permitir que se produzca la reticulación, pero la velocidad de reticulación puede aumentarse mediante el uso de una atmósfera humedecida artificialmente, o mediante inmersión en agua líquida. Por ejemplo, la reticulación puede llevarse a cabo a una temperatura superior a 50°C, tal como por exposición del artículo a una temperatura de 85°C y a una humedad relativa de 90% durante aproximadamente 100 horas.

El grado de reticulación es suficiente para proporcionar el artículo reticulado con una fracción de gel de al menos aproximadamente 25%, por ejemplo en el intervalo de aproximadamente 25-40%. Cuando el artículo es reticulado hasta este grado, el calentamiento posterior del artículo a una temperatura por encima del punto de fusión cristalino de la poliolefina basada en etileno o la poliolefina basada en propileno, el que sea más alto, da como resultado que el artículo se reblandece pero no se funde, es decir, el artículo no se vuelve líquido. De este modo, la reticulación proporciona los artículos conforme a la invención con propiedades de termoendurecimiento, es decir, están termoendurecidos.

Lo siguiente es una descripción de un método ilustrativo para preparar un artículo reticulado por humedad conforme a la invención, que contiene un componente de poliolefina injertada con silano.

El componente de poliolefina, el silano, un iniciador de radicales libres, un estabilizador de elaboración opcional y un compatibilizante opcional, se premezclan y se pasan a través de un extrusor, a una temperatura por encima del punto de fusión de la poliolefina, y por encima de la temperatura de descomposición del peróxido, para conseguir el injerto del silano en la poliolefina. La poliolefina está comprendida completamente por una poliolefina basada en etileno o de una combinación de una poliolefina basada en etileno y una poliolefina basada en propileno. El material injertado se hace pasar luego a través de una hilera para múltiples filamentos hasta un recipiente de agua fría, se corta posteriormente en gránulos con una cortadora de filamento en gránulos, y se seca.

Los gránulos de poliolefina injertada se mezclan luego con un catalizador de condensación de silano, un estabilizador antioxidante, y opcionalmente con uno o más de los ingredientes opcionales descritos anteriormente. También, cuando el material injertado no incluye ya una poliolefina basada en propileno, o cuando el material injertado incluye una cantidad de la poliolefina basada en propileno, y se desea aumentar el contenido de polipropileno de la composición a un nivel mayor que el del material injertado, puede mezclarse en esta etapa una cantidad de la poliolefina basada en propileno con el material injertado. La mezcla resultante se elabora luego en estado fundido para formar un artículo conformado.

La elaboración en estado fundido de la composición puede llevarse a cabo mediante técnicas usadas comúnmente en la industria, tales como extrusión o moldeo. Los ejemplos de los artículos extrudidos incluyen láminas, tubos y aislamiento eléctrico. En algunas realizaciones, la composición puede ser coextrudida o estratificada con otro material de composición similar o distinta, para formar una estructura estratificada con capas diferenciadas pero unidas íntimamente, teniendo cada capa propiedades funcionales diferentes. Por ejemplo, puede prepararse una

lámina polimérica revestida con un adhesivo mediante coextrusión o estratificación de la composición con un adhesivo. En otros ejemplos, la composición puede ser estratificada con una capa menos costosa o no reticulable. Los artículos moldeados pueden prepararse mediante moldeo por inyección, compresión o soplado, y los ejemplos incluyen artículos para aislamiento eléctrico, tales como tapones terminales y manguitos termorretráctiles.

- 5 El artículo conformado se expone luego a la humedad, preferiblemente a una temperatura elevada, para llevar a cabo la reticulación. El artículo reticulado muestra la propiedad de reblandecerse pero de no volverse líquido cuando se recalienta cerca o por encima del punto de fusión cristalino del componente de poliolefina con el punto de fusión más alto, que es típicamente el componente de poliolefina basado en propileno. De este modo, los artículos conforme a la invención muestran propiedades de termoendurecimiento.
- 10 La capacidad de termorretractilidad puede impartirse a los artículos reticulados conforme a la invención calentando en primer lugar el artículo cerca o por encima del punto de fusión cristalino del componente de poliolefina con el punto de fusión más alto, estirando sin rotura el artículo reblandecido más allá de las dimensiones originales de su forma, usando fuerzas relativamente bajas, y luego fijando el artículo en su estado estirado enfriándolo rápidamente por debajo del punto de fusión cristalino, usando un medio de enfriamiento tal como aire, agua u otro medio de transferencia de calor. El estiramiento puede llevarse a cabo por medios mecánicos, neumáticos o hidráulicos.
- 15 Después de enfriar, los retículos estirados se mantienen en un estado estable mediante las regiones cristalinas sólidas de los componentes de poliolefina que se han vuelto a formar, impidiendo por lo tanto que el artículo recupere espontáneamente sus dimensiones originales. Un recalentamiento posterior del artículo estirado por encima del punto de presión del componente con el punto de fusión más alto provocará que las regiones cristalinas se vuelvan a fundir, y que la estructura recupere de manera elastómera sus dimensiones originales sin estirar. La estructura reticulada proporciona la fuerza de recuperación inicial y asegura de nuevo que el artículo no se funda y que mantenga su integridad mecánica.
- 20

La invención se ilustra además con los siguientes ejemplos. Los ejemplos de 1 a 3 y la tabla 1 se refieren a la preparación de formulaciones de resinas injertadas con silano para la incorporación a las composiciones conforme a la invención.

25

Ejemplo 1

Se preparó una mezcla de resina injertada con silano mezclando en tambor 50 partes en peso de un copolímero de propileno-etileno, 50 partes en peso de un homopolímero de HDPE, 2 partes en peso de un silano, junto con un iniciador de peróxido orgánico y un estabilizador de elaboración. Todos los componentes de la mezcla están disponibles comercialmente. La mezcla se elaboró en estado fundido a través de un extrusor de L/D de 30:1, diseñado para proporcionar la eficiencia de mezclamiento que se necesita y el tiempo de residencia para un injerto eficaz, a una temperatura de fusión por encima del punto de fusión del componente de polipropileno. La composición extrudida se pasó a un recipiente de agua fría, se cortó posteriormente en gránulos con una cortadora de filamento en gránulos, y se secó.

30

Ejemplo 2

Se preparó una mezcla de resina injertada con silano mezclando en tambor 80 partes en peso de un homopolímero de HDPE, 20 partes en peso de un copolímero en bloque estirénico como compatibilizante, 2 partes en peso de un silano, junto con un iniciador de peróxido orgánico y un estabilizador de elaboración. Todos los componentes de la mezcla están disponibles comercialmente. La mezcla se elaboró en estado fundido y se granuló como se ha descrito anteriormente en el ejemplo 1, siendo la temperatura de elaboración en estado fundido mayor que el punto de fusión del homopolímero de HDPE.

40

Ejemplo 3

Se preparó una mezcla de resina injertada con silano mezclando en tambor 100 partes en peso de un homopolímero de HDPE y 2 partes en peso de un silano, junto con un iniciador de peróxido orgánico y un estabilizador de elaboración. Todos los componentes de la mezcla están disponibles comercialmente. La mezcla se elaboró en estado fundido y se granuló como se ha descrito anteriormente en el ejemplo 1, siendo la temperatura de elaboración en estado fundido mayor que el punto de fusión del homopolímero de HDPE.

45

50

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Polipropileno ^(A)	50	0	0
Poliétileno ^(B)	50	80	100
Compatibilizante ^(C)	0	20	0
Silano ^(D)	2	2	2
Peróxido ^(E)	0,084	0,084	0,084
Antioxidante ^(F)	2,66	2,9	2,9
Vehículo para el silano ^(G)	2,084	2,084	2,084
Total (partes en peso)	106,828	107,068	107,068

(A): copolímero de propileno al 90-95% y etileno al 5-10%

(B): homopolímero de HDPE con una densidad de 0,960 g/cm³ y un índice de flujo de fusión de 5,0 dg/min

(C): copolímero en bloque lineal de estireno-etileno/butileno-estireno con un contenido de poliestireno de 13%

(D): viniltrimetoxisilano

(E): peróxido de dicumilo

(F): antioxidante de fenol impedido

(G): vehículo de resina porosa para el silano

Ejemplo 4

Este ejemplo describe la preparación de una lámina extrudida reticulada por humedad conforme a la invención.

5 Los gránulos producidos en el ejemplo 1, comprendidos predominantemente por una mezcla injertada con silano de polietileno y polipropileno, se mezclaron con ingredientes adicionales como se describe más adelante en la tabla 2, en las cantidades indicadas. En particular, se mezclaron 100 partes en peso de los gránulos injertados con un total de 7,5 partes en peso del compatibilizante, 14 partes en peso del antioxidante, 1,5 partes en peso del catalizador y 0,5 partes en peso de pigmento negro. Sobre una base de tanto por ciento, el contenido total de polipropileno en la composición fue de 37,89 por ciento en peso, y el contenido total de polietileno fue también de 37,89 por ciento en peso, comprendiendo los otros ingredientes 24,21 por ciento en peso de la composición.

10 Los ingredientes combinados se hicieron pasar, a una temperatura del fundido de aproximadamente 180°C, a través de un extrusor de un solo tornillo de L/D de 24:1, equipado con una hilera para extrusión de lámina de una sola capa. Se fijaron las dimensiones necesarias de anchura y grosor de la lámina extrudida pasándola a través de una agrupación de 3 rodillos de calandrado enfriados, y luego se enrolló en carretes.

15 La lámina fue reticulada acondicionando la lámina enrollada en carretes a una temperatura de 85°C y a una humedad relativa de 90% durante aproximadamente 100 horas. Esta lámina reticulada se analizó para determinar el grado de reticulación y sus propiedades mecánicas, como se indica en la tabla 3.

Ejemplo 5

Este ejemplo describe la preparación de una lámina extrudida reticulada por humedad conforme a la invención.

20 Los gránulos producidos en el ejemplo 1, comprendidos predominantemente por una mezcla injertada con silano de polietileno y polipropileno, se mezclaron con ingredientes adicionales como se describe más adelante en la tabla 2, en las cantidades indicadas. En particular, se mezclaron 100 partes en peso de los gránulos injertados con 14 partes en peso del antioxidante, 1,5 partes en peso del catalizador y 0,5 partes en peso de pigmento negro. Sobre una base de tanto por ciento, el contenido total de polipropileno en la composición fue de 40,34 por ciento en peso, y el contenido total de polietileno fue también de 40,34 por ciento en peso, comprendiendo los otros ingredientes 19,31 por ciento en peso de la composición.

25 Los ingredientes combinados se conformaron en una lámina extrudida y fueron reticulados por humedad como se describe en el ejemplo 4, y las propiedades mecánicas de la lámina reticulada se presentan en la tabla 3.

Ejemplo 6

Este ejemplo describe la preparación de una lámina extrudida reticulada por humedad conforme a la invención.

Los gránulos producidos en el ejemplo 2, que comprenden predominantemente un homopolímero de polietileno injertado con silano, se mezclaron con ingredientes adicionales como se describe más adelante en la tabla 2, en las cantidades indicadas. En particular, se mezclaron 50 partes en peso de los gránulos injertados con silano con 50 partes en peso del copolímero de propileno al 90-95% y etileno al 5-10% usado en el ejemplo 1, 7,5 partes en peso del antioxidante, 1,5 partes en peso del catalizador y 0,5 partes en peso de pigmento negro. Sobre una base de tanto por ciento, el contenido total de polipropileno en la composición fue de 45,66 por ciento en peso, y el contenido total de polietileno fue de 34,12 por ciento en peso, comprendiendo los otros ingredientes 20,22 por ciento en peso de la composición.

Los ingredientes combinados se conformaron en una lámina extrudida y fueron reticulados por humedad como se describe en el ejemplo 4, y las propiedades mecánicas de la lámina reticulada se presentan en la tabla 3.

Ejemplo 7

Los gránulos producidos en el ejemplo 3, que comprenden predominantemente un homopolímero de polietileno injertado con silano, se mezclaron con ingredientes adicionales como se describe más adelante en la tabla 2, en las cantidades indicadas. En particular, se mezclaron 50 partes en peso de los gránulos injertados con silano con 50 partes en peso del copolímero de propileno al 90-95% y etileno al 5-10% usado en el ejemplo 1, 7,5 partes en peso del antioxidante, 1,5 partes en peso del catalizador y 0,5 partes en peso de pigmento negro. Sobre una base de tanto por ciento, el contenido total de polipropileno en la composición fue de 45,66 por ciento en peso, y el contenido total de polietileno fue de 42,65 por ciento en peso, comprendiendo los otros ingredientes 11,69 por ciento en peso de la composición.

Los ingredientes combinados se conformaron en una lámina extrudida y fueron reticulados por humedad como se describe en el ejemplo 4, y las propiedades mecánicas de la lámina reticulada se presentan en la tabla 3.

Ejemplo 8

Este ejemplo es el mismo que el ejemplo 7, excepto que la composición se formuló con 55 partes en peso de los gránulos injertados con silano del ejemplo 3 y 45 partes en peso del copolímero de propileno-etileno del ejemplo 1. Sobre una base de tanto por ciento, el contenido total de polipropileno en la composición fue de 41,09 por ciento en peso, y el contenido total de polietileno fue de 46,91 por ciento en peso, comprendiendo los otros ingredientes 12,00 por ciento en peso de la composición.

Tabla 2

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Resina injertada (Ej. 1)	100	100	0	0	0
Resina injertada (Ej. 2)	0	0	50	0	0
Resina injertada (Ej. 3)	0	0	0	50	55
Polipropileno ^(A)	0	0	50	50	45
Compatibilizante ^(B)	7,5	0	0	0	0
Antioxidante ^(C)	14	14	7,5	7,5	7,5
Catalizador ^(D)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Pigmento negro	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Total	123,5	116	109,5	109,5	109,5

(A): copolímero de propileno al 90-95% y etileno al 5-10%
 (B): en el ejemplo 4, el compatibilizante es una combinación de 5,0 partes en peso de un copolímero en bloque lineal de estireno-etileno/butileno-estireno con un contenido de poliestireno de 13%, y 2,5 partes en peso de un elastómero termoplástico (vulcanizado) comprendido por polipropileno y caucho de EPDM parcialmente reticulado.
 (C): antioxidante de fenol impedido
 (D): catalizador de dilaurato de dibutilestano

Tabla 3

Propiedad	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Fracción de gel (%) ^(A)	38	39	28	30	34
Resistencia a la tracción en caliente (psi) ^(B)	37 (0,26 MPa)	45 (0,31 MPa)	37 (0,26 MPa)	42 (0,29 MPa)	40 (0,28 MPa)
Alargamiento en caliente (%) ^(C)	140	70	90	80	90
Resistencia a la rotura por tracción (psi)	4450 (30,68 MPa)	4520 (31,16 MPa)	5210 (35,92 MPa)	5340 (36,82 MPa)	4930 (33,99 MPa)
Alargamiento de rotura (%)	450	450	540	530	510
(A): Grado de reticulación					
(B): a 200°C y alargamiento de 100%					
(C): a 200°C					

5 Aunque la invención se ha descrito con relación a ciertas realizaciones específicas, se apreciará que no está pensada para limitarla a éstas. Más precisamente, la invención está pensada para cubrir todas las realizaciones que caigan dentro del alcance de las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo termoendurecido reticulado por humedad que comprende una composición polimérica, en el que dicha composición comprende:
- 5 (a) menos de 50 por ciento en peso de una poliolefina basada en etileno, en la que dicha poliolefina basada en etileno contiene grupos de silano hidrolizables, y se selecciona del grupo que consiste en un homopolímero de polietileno injertado con un silano orgánico, un copolímero de polietileno injertado con un silano orgánico, un copolímero de un monómero etilénico insaturado con un silano orgánico, y sus mezclas;
- (b) menos de 50 por ciento en peso de una poliolefina basada en propileno seleccionada del grupo que consiste en un homopolímero de polipropileno, un copolímero de propileno con otra olefina, y sus mezclas; y
- 10 (c) un catalizador de condensación de silanol;
- en el que una cantidad combinada de dicha poliolefina basada en etileno y dicha poliolefina basada en propileno es superior a 50% en peso de dicha composición; y
- en el que el artículo es reticulado por humedad mediante la hidrólisis de dichos grupos de silano.
- 15 2. El artículo reticulado por humedad conforme a la reivindicación 1, en el que el artículo posee un grado suficiente de reticulación para que, cuando el artículo se calienta a una temperatura por encima del punto de fusión cristalino de la poliolefina basada en propileno, se reblandece pero no se vuelve líquido.
3. El artículo reticulado por humedad conforme a cualquier reivindicación precedente, en el que dicha cantidad combinada de dicha poliolefina basada en etileno y dicha poliolefina basada en propileno en dicha composición es desde 70-95% en peso.
- 20 4. El artículo reticulado por humedad conforme a cualquier reivindicación precedente, en el que dicho homopolímero de polietileno se selecciona del grupo que consiste en polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de densidad intermedia (MDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), y sus mezclas.
- 25 5. El artículo reticulado por humedad conforme a cualquier reivindicación precedente, en el que el copolímero de polietileno comprende un copolímero de etileno con una olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono;
- en el que dicha olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono se selecciona del grupo que consiste en propileno, buteno, hexeno, octeno, etiliden-norborneno, acetato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, y sus mezclas; y en el que dicho copolímero de polietileno comprende desde 60% hasta 95% en peso de etileno.
- 30 6. El artículo reticulado por humedad conforme a la reivindicación 5, en el que dicho copolímero de etileno con una olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono es un elastómero de etileno-propileno o un elastómero de etileno-propileno-dieno.
7. El artículo reticulado por humedad conforme a cualquier reivindicación precedente, en el que dicha poliolefina basada en etileno está presente en dicha composición en una cantidad desde 30-48% en peso.
- 35 8. El artículo reticulado por humedad conforme a cualquier reivindicación precedente, en el que dicha poliolefina basada en propileno comprende un copolímero de propileno y etileno que comprende al menos 80% en peso de propileno.
9. El artículo reticulado por humedad conforme a cualquier reivindicación precedente, en el que dicha poliolefina basada en propileno comprende un propileno modificado por reacción con un compuesto seleccionado del grupo que consiste en silano, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato, metacrilato, metacrilato de glicidilo, anhídrido, y sus mezclas.
- 40 10. El artículo reticulado por humedad conforme a cualquier reivindicación precedente, en el que dicha poliolefina basada en propileno está presente en dicha composición en una cantidad desde 35-48% en peso.
11. El artículo reticulado por humedad conforme a cualquier reivindicación precedente, que comprende además uno o más ingredientes seleccionados del grupo que consiste en agentes de pigmentación, cargas minerales, aditivos pirorretardantes, antioxidantes, estabilizadores de UV y lubricantes.
- 45 12. El artículo reticulado por humedad conforme a cualquier reivindicación precedente, en el que la composición polimérica incluye un compatibilizante seleccionado del grupo que consiste en: elastómeros de etileno-propileno-dieno; elastómeros de propileno cristalino-etileno; elastómeros termoplásticos de poliolefina; poliolefinas de metaloceno; copolímeros de olefinas cíclicas; polioctenámeros; copolímeros de etileno-acetato de vinilo; copolímeros de etileno-alcohol vinílico; copolímeros de etileno-acrilato de alquilo; polibutenos; polibutadienos
- 50

5 hidrogenados; polibutadienos no hidrogenados; caucho de butilo; poliolefinas modificadas con grupos funcionales reactivos seleccionados del grupo que comprende silanos, alcoholes, aminas, ácidos acrílicos, ácidos metacrílicos, acrilatos, metacrilatos, metacrilatos de glicidilo, y anhídridos; ionómeros de poliolefina; nanocompuestos de poliolefina; copolímeros en bloque de estireno-butadieno; copolímeros en bloque de estireno-butadieno-estireno; copolímeros en bloque de estireno-etileno/propileno-estireno; copolímeros en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno; y sus mezclas;

en el que el compatibilizante está presente en la composición en una cantidad desde 5-10% en peso; y

10 en el que el compatibilizante comprende una poliolefina basada en etileno y/o una poliolefina basada en propileno como se ha definido en cualquier reivindicación precedente, y la cantidad del compatibilizante presente en la composición polimérica es tal que las cantidades totales de la poliolefina basada en etileno y la poliolefina basada en propileno en la composición caen dentro de las cantidades definidas en cualquier reivindicación precedente.

13. El artículo reticulado por humedad conforme a la reivindicación 12, en el que el compatibilizante comprende un copolímero en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno.

15 14. El artículo reticulado por humedad conforme a cualquier reivindicación precedente, en el que el cociente en peso entre la poliolefina basada en propileno y la poliolefina basada en etileno es desde 1,6:1 hasta 0,7:1, por ejemplo desde 1,4:1 hasta 0,9:1.

15. El artículo reticulado por humedad conforme a cualquier reivindicación precedente, en el que el artículo es termorretráctil.