

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 471 399**

51 Int. Cl.:

B29B 9/06 (2006.01)

B29B 9/12 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2011** **E 11704658 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014** **EP 2542395**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de granulados de polipropileno post reticuable después de la transformación, granulados obtenidos y artículos moldeados fabricados a partir de los granulados**

30 Prioridad:

03.03.2010 FR 1051527

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

26.06.2014

73 Titular/es:

SETUP PERFORMANCE (100.0%)

10 Route du Chaffard

38290 Frontonas, FR

72 Inventor/es:

GIMENEZ, JÉRÔME y

LAGNEAUX, DIDIER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 471 399 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

Procedimiento de fabricación de granulados de polipropileno post reticulable después de la transformación, granulados obtenidos y artículos moldeados fabricados a partir de los granulados

Campo de la invención

La invención concierne a un procedimiento de fabricación de polipropileno después de la transformación. Igualmente tiene por objeto granulados susceptibles de ser obtenidos mediante el procedimiento, y el moldeo de objetos a partir de estos granulados.

En la siguiente descripción, se entiende por polipropileno los polipropilenos homopolímeros y los copolímeros estadísticos de polipropileno y de etileno que contienen entre el 1.5 y el 7 % en masa de motivos etilénicos, solos o combinados.

Estado anterior de la técnica

La reticulación de polímeros permite la modificación de su estructura al crear enlaces covalentes entre las macromoléculas que constituyen dichos polímeros, particularmente mediante la intermediación de un monómero de reticulación. Este método permite la modificación de las propiedades de dichos polímeros, y además puede contribuir a mejorar su resistencia termomecánica. Generalmente se realiza por vía térmica o por vía húmeda.

La reticulación de poliolefinas puede realizarse mediante la incorporación, seguida de la injertación, de un monómero de reticulación en el polímero. Se trata de una reticulación con silano cuando el monómero de reticulación es un vinilsilano. La reticulación está precedida por dos etapas que son la incorporación del silano y su injertación. La incorporación del monómero de reticulación y del cebador puede realizarse en fase sólida o en fundido, según las poliolefinas. La injertación del vinilsilano sobre la poliolefina se efectúa mediante una reacción radicalaria y necesita por lo tanto la presencia de un cebador, que se elige generalmente de entre los peróxidos orgánicos.

Por ejemplo, el documento EP 0659784A2 describe un procedimiento continuo de injertación de una poliolefina en una extrusora, y en el que la reacción de injertación tiene lugar esencialmente en fase fundida.

Después de la injertación, la poliolefina injertada con silano es reticulada mediante hidrólisis condensación de las funciones silano. Aunque esta técnica de reticulación por vía de silano sea muy eficaz en lo que respecta a los polietilenos, muestra sus limitaciones en el caso de los polipropilenos homopolímeros o de los copolímeros estadísticos de polipropileno y de etileno.

En efecto, durante la impregnación y la injertación del polipropileno, el peróxido se descompone y forma radicales. Estos radicales atacan preferentemente la cadena carbonada del polipropileno a nivel de los carbonos terciarios. Los radicales terciarios así formados son muy inestables y conducen a reacciones de ruptura de la cadena, y por lo tanto a una degradación de las masas molares. Estas reacciones de ruptura de la cadena se denominan escisión Beta.

Este fenómeno no interviene en la reticulación con silano de polietileno, ya que éste último no contiene, o muy pocos, carbonos terciarios.

El principal problema de la asociación de polipropileno y de peróxidos a elevada temperatura es por lo tanto la despolimerización del polipropileno cuando éste último es expuesto a un radical.

La eficacia de esta técnica ha sido demostrada no obstante para los copolímeros en bloque de poli (etileno co propileno) que contienen del 10 al 35 % en masa de motivos de etileno, las mezclas de polipropileno / polietileno o de polipropileno / elastómero de tipo EPDM. Los índices de geles obtenidos después de la reticulación con silano para dichas composiciones y para el polietileno son del orden del 80 %, mientras que sin la adición de polietileno o de EPDM, se obtienen unos índices comprendidos entre el 30 y el 50 % para el polipropileno homopolímero o para el copolímero estadístico de polipropileno y de etileno solo.

Estos resultados demuestran que este método resulta inadecuado para el polipropileno homopolímero o para el copolímero estadístico de polipropileno y de etileno solo.

Para eludir el fenómeno de escisión Beta, el documento US 2003/0050401 describe productos preparados a partir de mezclas que comprenden polietileno injertado con silano y al menos un 50 % de polipropileno no injertado.

También se ha propuesto un procedimiento de modificación química por parte de Rätzsch y col. (Prog. Polym. Sci. 27 (2002) 1195 - 1282) y por parte de Borsig y col. (Macromol. Symp. 176, 289 - 298 (2001)) en el que la puesta en práctica implica la transformación de los granulados de polipropileno en forma de polvo. La impregnación se efectúa en fase sólida, a una temperatura inferior a 80 °C para evitar las reacciones de escisión Beta después de la

descomposición del peróxido. La injertación se efectúa mediante post cocción en estado sólido a 130 °C, temperatura a la cual los radicales terciarios formados se recombinan sin romper la cadena, limitando así la degradación de las masas molares del polipropileno. El polipropileno homopolímero injertado con silano así obtenido es termoplástico y reticulable mediante hidrólisis condensación de las funciones silano. No obstante, este procedimiento no puede ponerse en práctica para los granulados de polipropileno homopolímero. Además, implica una etapa de transformación de los granulados en polvo antes de proceder a la impregnación del polipropileno homopolímero.

En la técnica anterior se ha establecido que la impregnación de polipropileno con vinilsilanos y peróxidos en fase fundida no conduce a una reticulación satisfactoria, la degradación de los peróxidos implica reacciones de escisión Beta y por lo tanto una disminución de la masa molar. Además, las técnicas desarrolladas para asegurar la impregnación en fase sólida siguen siendo exigentes en cuanto a su puesta en práctica.

El demandante ha preparado un procedimiento que permite la obtención de granulados de polipropileno en el sentido de la invención reticulables después de su transformación. La impregnación del polipropileno se efectúa en fase fundida en una extrusora de tornillo único o de tornillo doble.

Mientras que la técnica anterior pertinente implica la transformación en polvo de los granulados de polipropileno antes de la impregnación y la injertación, el procedimiento según la invención permite la utilización de los granulados de polipropileno sin una etapa previa de transformación, para fabricar los granulados de polipropileno post reticulables.

Exposición de la invención

Como ya se ha mencionado, en el marco de la invención, se entiende por polipropileno los polipropilenos homopolímeros y los copolímeros estadísticos de polipropileno y de etileno que contienen entre el 1.5 y el 7 % en masa de motivos etilénicos, solos o en combinación.

Así, la presente invención ofrece una nueva metodología que pone en práctica un procedimiento de fabricación de granulados de polipropileno, siendo dicho polipropileno un polipropileno homopolímero y/o un copolímero estadístico de polipropileno y de etileno que contiene, en la práctica, del 1.5 al 7 % en masa de motivos etilénicos, post reticulable según las siguientes etapas:

- en una extrusora se impregna el polipropileno con al menos un monómero reticulable y al menos un cebador;
- al salir de la extrusora, se enfrían las anillas obtenidas;
- se granula el polipropileno impregnado;
- se injerta al menos un monómero reticulable mediante post cocción.

La invención se caracteriza porque en la extrusora:

- se introduce el polipropileno en forma de granulado en una primera zona (1) de la extrusora a una temperatura superior a 165 °C, eventualmente en presencia de al menos un monómero reticulable y/o de al menos un cebador;
- cuando no se ha introducido al menos un cebador en la primera zona (1) de la extrusora, se introduce en una segunda zona (2) de la extrusora, eventualmente en presencia de al menos un monómero si éste no ha sido introducido previamente en la primera zona (1) de la extrusora;
- la temperatura de la segunda zona (2) de la extrusora está comprendida entre 130 y 165 °C y preferiblemente entre 135 y 150°C;
- el tiempo de permanencia del cebador en cada zona de la extrusora es inferior a un quinto de su tiempo de semivida de descomposición a la temperatura de dicha zona ($t_{1/2}(T) > 5 \times \text{tiempo de permanencia}$), eventualmente inferior a un décimo de su tiempo de semivida de descomposición a la temperatura de dicha zona ($t_{1/2}(T) > 10 \times \text{tiempo de permanencia}$).

Cuando se introducen varios cebadores, al menos un cebador puede ser introducido en la primera zona (1) de la extrusora, mientras que el o los otros cebadores se introducen en la segunda zona (2) de la extrusora. Sucede lo mismo en el caso de que se introduzcan varios monómeros.

El cebador permite iniciar la reacción radicalaria de injertación del monómero de reticulación sobre el polipropileno. Como indica su nombre, el monómero de reticulación permite la reticulación del polipropileno.

El término «anillas» designa los perfiles de cualquier forma, pero generalmente cilíndricos, de polipropileno fundido impregnado de monómero de reticulación y de cebador, obtenidos a la salida de la extrusora.

De forma más precisa, el procedimiento de fabricación de granulados de polipropileno post reticulable según la invención consiste inicialmente en mezclar en una extrusora al menos polipropileno, al menos un monómero

reticulable y al menos un cebador. La extrusora de tornillo único o de tornillo doble comprende dos zonas bien distintas. El polipropileno se introduce en forma de granulado en la primera zona (1) de la extrusora, en la que la temperatura es superior a 165 °C, eventualmente en presencia de un monómero reticulable y de un cebador. El polipropileno se cizalla y se funde en esta primera zona de la extrusora.

El monómero de reticulación y el cebador pueden ser incorporados en el polipropileno en fase fundida en la primera zona (1) de la extrusora o en una segunda zona (2).

Cuando el cebador no es introducido en la primera zona (1) de la extrusora, se introduce en una segunda zona (2) de la extrusora, eventualmente en presencia de monómero si éste no ha sido previamente introducido en la primera zona (1). La temperatura de la segunda zona (2) de la extrusora está comprendida entre 130 y 165 °C y preferiblemente entre 135 y 150°C.

Preferentemente, el cebador se introduce al menos en una segunda zona (2) de la extrusora, a una temperatura comprendida entre 130 y 165 °C.

Ventajosamente, el tiempo de permanencia del cebador en cada zona es inferior a un quinto de su tiempo de semivida de descomposición a la temperatura de dicha zona, y eventualmente inferior a un décimo de dicho tiempo de semivida. Típicamente, en el caso en el que el peróxido sea perbenzoato de terc butilo, si el cebador se introduce en la zona 2, el tiempo de permanencia no excederá 7 minutos a 130°C y 1 minuto a 150°C.

Si el cebador se introduce en la zona 1, particularmente en el caso en el que el peróxido sea perbenzoato de terc butilo, el tiempo de permanencia en la zona 1 no excederá 30 segundos a 165°C y 6 segundos a 180°C. A continuación, el tiempo de permanencia en la zona 2 no excederá 7 minutos a 130°C y 1 minuto a 150°C.

El tiempo de semivida de degradación corresponde al tiempo necesario para que la mitad de la cantidad de cebador se descomponga a la temperatura considerada.

El paso del polipropileno desde la primera (1) a la segunda (2) zona de la extrusora se traduce en un aumento de la viscosidad del polímero, siendo la temperatura de la segunda zona (2) de la extrusora inferior a la de la primera zona (1). Sin embargo, es importante destacar que el polipropileno se mantiene en fase fundida en la extrusora.

Según el modo de realización elegido pueden contemplarse tres tipos de incorporación de los materiales, a saber, a) la introducción del polipropileno, del monómero reticulable y del cebador en la primera zona (1) de la extrusora; o b) la introducción del polipropileno y del monómero reticulable en la primera zona (1) de la extrusora, siendo introducido el cebador en la segunda zona (2) de la extrusora; o c) la introducción del polipropileno en la primera zona (1) de la extrusora, siendo el monómero reticulable y el cebador introducidos en la segunda zona (2) de la extrusora.

La extrusora permite por lo tanto impregnar el polipropileno con un monómero que puede ser reticulable posteriormente, y con un cebador que supone el inicio de la reacción de injertación pero que es mayoritariamente de prerreservado para la reacción de injertación durante la post cocción en estado sólido.

Las anillas obtenidas a la salida de la boquilla se enfrían, preferiblemente mediante una inmersión en agua. A continuación son granuladas, es decir, cortadas en forma de granulados, después se secan en una secadora o a vacío. Es importante destacar que durante la inmersión, la superficie de la anilla está en contacto con el agua, no obstante la cristalización rápida de la superficie y la baja duración de la inmersión no permiten que se produzca la reticulación del monómero reticulable en esta etapa de inmersión. El polipropileno impregnado es por lo tanto transformado en forma de granulados termoplásticos e inyectables a la salida de la extrusora.

De forma ventajosa, el monómero reticulable es un viniltrialcoxi silano de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OR})_3$. El grupo R representa un alquilo lineal, ramificado y/o cíclico que comprende entre 1 y 20 átomos de carbono, más ventajosamente $\text{R} = \text{CH}_3$.

Según el modo operatorio elegido, el porcentaje en masa de monómero reticulable está comprendido entre el 1 y el 10 % con respecto al polipropileno, más ventajosamente entre el 2 y el 4%.

El cebador es un peróxido orgánico, más ventajosamente perbenzoato de terc butilo como se indicó anteriormente. Su porcentaje en masa está comprendido entre el 0.1 y el 4 % con respecto al polipropileno, más ventajosamente entre el 0.5 y el 2 %. Es destacable que se puede disminuir la cantidad de cebador y de monómero de reticulación necesaria para la realización de la invención mediante la impregnación del polipropileno, además, con monómero polivinílico o poliacrilato, y más ventajosamente con tetraacrilato de pentaeritritol. La impregnación de este monómero polifuncional puede permitir aumentar la densidad de reticulación después de la hidrólisis.

La injertación del monómero reticulable se realiza mediante post cocción. Se distinguen dos modos operativos, es decir, la cocción a presión atmosférica en un medio confinado y la cocción a vacío. Como se indicó anteriormente, la

post cocción asegura la formación de enlaces covalentes entre las macromoléculas de polipropileno y el monómero reticulable.

De forma preferente, la injertación del monómero reticulable en el polipropileno se realiza mediante post cocción a presión atmosférica o a vacío, respectivamente, a una temperatura comprendida entre 120 y 150 °C durante entre 1 y 6 horas, y a entre 20°C y 110 °C durante entre 6 y 24 horas.

Después de esta etapa de post cocción en estado sólido, el polipropileno injertado por el monómero reticulable es termoplástico y extrusionable y/o inyectable. Al darle forma es posible la adición de aditivos tales como, ventajosamente, un catalizador de hidrólisis de silanos injertados, un refuerzo de impacto, una carga mineral u orgánica.

La presente invención concierne también a granulados de polipropileno reticulable susceptibles de ser obtenidos mediante el procedimiento descrito anteriormente. Igualmente concierne a los artículos moldeados susceptibles de ser obtenidos a partir de dichos granulados después de la inyección de dichos granulados, y a la reticulación en una atmósfera húmeda del polipropileno impregnado y post-cocido.

El moldeo por inyección de los granulados se realiza según las técnicas conocidas por el experto en la materia. El polipropileno injertado mediante este procedimiento de impregnación seguido de una post cocción es reticulado en un medio húmedo, ventajosamente mediante una inmersión de dicho artículo moldeado o mediante la simple acción de la humedad del aire ambiental.

La presente invención permite la transformación de los granulados de polipropileno en granulados reticulables después de su transformación mediante una puesta en práctica rápida y sin una degradación drástica de las masas molares del polipropileno. También permite confeccionar artículos moldeados a partir de estos granulados de polipropileno post reticulable.

Ejemplos de realización y descripción detallada de la invención

La invención y las ventajas que de ella se derivan serán más apreciables en las siguientes figuras y ejemplos.

La figura 1 representa una extrusora en corte, y esquematiza el procedimiento de impregnación, indicando el tipo de perfil de tornillo utilizado, el perfil de temperatura y los sitios de incorporación de los constituyentes. El cizallamiento y la fusión del polipropileno tienen lugar en la primera zona (1) de la extrusora. La segunda zona (2) de la extrusora delimita la zona de mezcla entre la primera zona (1) y la salida de la boquilla. Los sitios de incorporación de los constituyentes están indicados de forma no limitante por las flechas.

La figura 2 se corresponde con las curvas del DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) obtenidas bajo tracción a una frecuencia de 1 Hz para un gradiente de temperatura de 3 °C/min a partir de polipropilenos reticulados. Estas curvas permiten la comparación de los rendimientos, una vez reticulados, de los polipropilenos injertados por impregnación y post cocción según el procedimiento.

Todos los ensayos se han realizado utilizando el polipropileno homopolímero Adstif HA840K y una extrusora de tornillo doble corrotatoria de la marca TSA con un diámetro (D) de 21 y una proporción L/D igual a 50.

En estos ejemplos de realización, se distingue entre los compuestos incorporados al polipropileno:

- los peróxidos orgánicos elegidos de entre Luperox® P, Luperox® DCP, Luperox® 101 y Luperox® TBICM75;
- el viniltrimetoxi silano, VTMO; y
- el tetraacrilato de pentaeritritol, SR295.

Se han preparado siete muestras de polipropileno, cuya composición se resume en la tabla 1, a continuación.

Ejemplo	Peróxido	Moles de peróxido por kg de PP	Proporción molar VTMO / peróxido	Moles de SR295 por kg de PP	Zona de incorporación del peróxido y del VTMO
1	Luperox P	0,1	2,7	0	1
2		0,1	2,7	0	1
3		0,1	2,7	0	2
4		0,05	2,7	0,1	1

5	Luperox DCP	0,1	2,7	0	1
6	Luperox 101	0,05	2,7	0	1
7	Luperox TBICM75	0,1	2,7	0	1

Tabla 1: composiciones de las muestras 1 a 7 (PP = polipropileno homopolímero).

Modo operativo general de preparación de las muestras

El polipropileno homopolímero Adstif HA840K se introduce en forma de granulado en la primera zona (1) de la extrusora de tornillo doble, donde es cizallado y fundido a una temperatura de 165 °C. La incorporación de las cantidades adecuadas de cebador y de monómero reticulable tiene lugar en fase fundida en la primera zona (1) o en la segunda zona (2) (ejemplo 3) de la extrusora. La temperatura en la segunda zona (2) de la extrusora está comprendida entre 130 y 165 °C.

La incorporación del poliacrilato (ejemplo 4) se efectúa en la primera zona de la extrusora.

La impregnación del polipropileno se realiza mediante mezcla en la segunda zona (2) de la extrusora durante un periodo inferior a cinco minutos. A su salida de la extrusora, el polipropileno impregnado es enfriado y después granulado. Después de secar, los granulados de polipropileno impregnado experimentan una etapa de post cocción (injertación) en estado sólido, según las condiciones recogidas en la tabla 2.

A continuación los granulados son formados mediante moldeo por inyección según las técnicas conocidas por el experto en la materia.

La reticulación del polipropileno impregnado se asegura mediante la inmersión de las piezas moldeadas en agua a 80 °C durante 12 horas.

Ejemplo	Temperatura de post cocción (°C)	Tiempo de post cocción (hora)	Ambiente
1	130	3	Al aire en un medio confinado
2	70	12	A vacío
3	130	3	Al aire en un medio confinado
4	130	3	Al aire en un medio confinado
5	140	3	Al aire en un medio confinado
6	145	3	Al aire en un medio confinado
7	122	3	Al aire en un medio confinado

Tabla 2: condiciones de post cocción de las muestras 1 a 7.

EJEMPLOS 1 A 7

Como se ha indicado anteriormente, se han preparado siete muestras distintas de polipropileno impregnado modificando bien las condiciones de post cocción, bien la zona de introducción del cebador y del monómero de reticulación, bien la naturaleza del peróxido o su concentración. También se ha preparado una muestra (ejemplo 4) que contiene un poliacrilato.

Las muestras 1 y 2 contienen la misma cantidad de peróxido Luperox P, pero se han modificado las condiciones de post cocción (3 horas a 130 °C al aire en medio confinado para 1; 12 horas a 70 °C a vacío para 2).

Las muestras 1 y 3 difieren en la etapa de introducción del monómero de reticulación y del peróxido. Estos últimos son introducidos en la segunda zona (2) de la extrusora a una temperatura inferior con respecto a la de la muestra 1.

La muestra 4 contiene un 50 % menos de peróxido. Se ha incorporado SR295 en el polipropileno para disminuir la cantidad de peróxido.

Las muestras 5 a 7 tienen todos los peróxidos y unas condiciones de post cocción diferentes con respecto a las de las muestras 1 a 4.

A continuación, las siete muestras se han inyectado y moldeado en las mismas condiciones y según las técnicas conocidas por el experto en la materia. Las piezas obtenidas se han reticulado mediante inmersión en agua a 80 °C durante 12 horas.

- 5 Los MFI (Melting Flow Index) obtenidos antes y después de la post cocción para los polipropilenos homopolímeros impregnados están recogidos en la tabla 3.

10 El MFI proporciona información sobre la aptitud del material para ser transformado. La producción de masa se expresa en g/10 min. Un índice elevado se traduce en una resistencia mecánica débil y una masa molar inferior, pero una cierta facilidad para ser transformado. Un índice elevado favorecerá el moldeo mediante inyección.

En estos ejemplos, el MFI disminuye para las muestras 1 a 5 durante la post cocción, lo que significa un aumento del peso molecular después de la injertación del silano. Los índices obtenidos están próximos para los ensayos 1 a 3.

Ejemplo	MFI (180°C/2,16 kg)	
	Antes de la post cocción	Después de la post cocción
1	165	46
2	165	32
3	170	40
4	149	76
5	565	424
6	160	250
7	60	100

15 Tabla 3: índice de fluidez, MFI, de las muestras 1 a 7 antes y después de la post cocción.

20 En resumen, las condiciones de post cocción de la muestra 2 favorecen una buena calidad del producto después de la reticulación (12 horas a vacío a 70 °C). Además, la incorporación del peróxido en la segunda zona (2) de la extrusora permite la obtención de polímeros con unas masas molares elevadas (ejemplo 3). La temperatura de la segunda zona (2) de la extrusora es inferior a la de la primera zona (1).

25 La temperatura de introducción del peróxido, la naturaleza del peróxido y las condiciones de post cocción son algunos de los factores principales para la obtención de granulados de polipropileno injertado con silano post reticulado según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de granulados de polipropileno, siendo dicho polipropileno un polipropileno homopolímero y/o un copolímero estadístico de polipropileno y de etileno, post reticulable, según el cual:
 - en una extrusora se impregna el polipropileno con al menos un monómero reticulable y al menos un cebador;
 - a la salida de la extrusora se enfrían las anillas obtenidas;
 - se granula el polipropileno impregnado;
 - se injerta al menos un monómero reticulable mediante post cocción;
 caracterizado porque, en la extrusora:
 - se introduce el polipropileno en forma de granulados en una primera zona (1) de la extrusora a una temperatura superior a 165 °C, eventualmente en presencia de al menos un monómero reticulable y/o de al menos un cebador;
 - cuando no se introduce al menos un cebador en la primera zona (1) de la extrusora, se introduce en una segunda zona (2) de la extrusora, eventualmente en presencia de al menos un monómero si éste no ha sido previamente introducido en la primera zona (1) de la extrusora;
 - la temperatura de la segunda zona (2) de la extrusora está comprendida entre 130 y 165 °C, y preferentemente entre 135 y 150°C;
 - el tiempo de permanencia del cebador en cada zona de la extrusora es inferior a un quinto de su tiempo de semivida de descomposición a la temperatura de dicha zona.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque dicho tiempo de permanencia del cebador en cada zona de la extrusora es inferior a un décimo de su tiempo de semivida de descomposición a la temperatura de dicha zona.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el polipropileno, el monómero reticulable y el cebador son introducidos en la primera zona (1) de la extrusora.
4. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el polipropileno y el monómero reticulable son introducidos en la primera zona (1) de la extrusora, siendo introducido el cebador en la segunda zona (2) de la extrusora.
5. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el polipropileno es introducido en la primera zona (1) de la extrusora, siendo introducidos el monómero reticulable y el cebador en la segunda zona (2) de la extrusora.
6. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el monómero reticulable es un viniltrialcoxi silano de la fórmula siguiente: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OR})_3$ en la que R es un grupo alquilo lineal, ramificado y/o cíclico que comprende entre 1 y 20 átomos de carbono, más ventajosamente R = CH_3 .
7. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el cebador es un peróxido orgánico, más ventajosamente perbenzoato de terc butilo.
8. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el porcentaje en masa de monómero reticulable está comprendido entre el 1 y el 10 % con respecto al polipropileno, más ventajosamente entre el 2 y el 4 %.
9. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el porcentaje en masa de cebador está comprendido entre el 0.1 y el 4 % con respecto al polipropileno, más ventajosamente entre el 0.5 y el 2 %.
10. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la injertación del monómero reticulable se realiza mediante post cocción a presión atmosférica o a vacío, respectivamente a una temperatura comprendida entre 120 y 150 °C durante entre 1 y 6 horas, y a entre 20°C y 110 °C durante entre 6 y 24 horas.
11. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el polipropileno es además impregnado con un monómero polivinílico o poliacrilato, ventajosamente con tetraacrilato de pentaeritritol.
12. Granulados de polipropileno reticulables obtenidos mediante el procedimiento objeto de una de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Artículo moldeado obtenido a partir de los granulados según la reivindicación 12 después de la inyección de dichos granulados y la reticulación en una atmósfera húmeda con polipropileno impregnado y post-cocido.

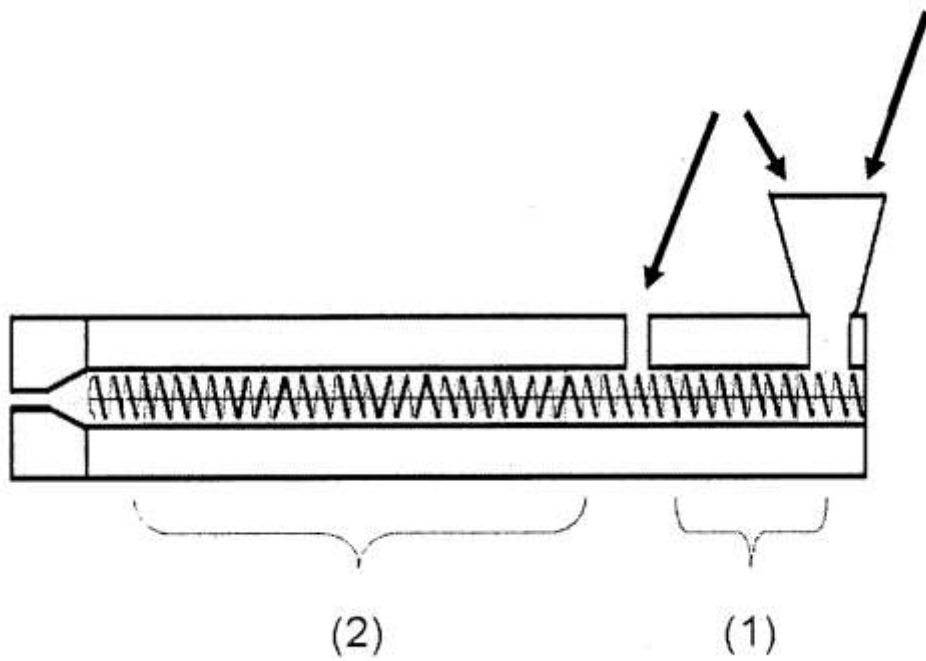


Figura 1

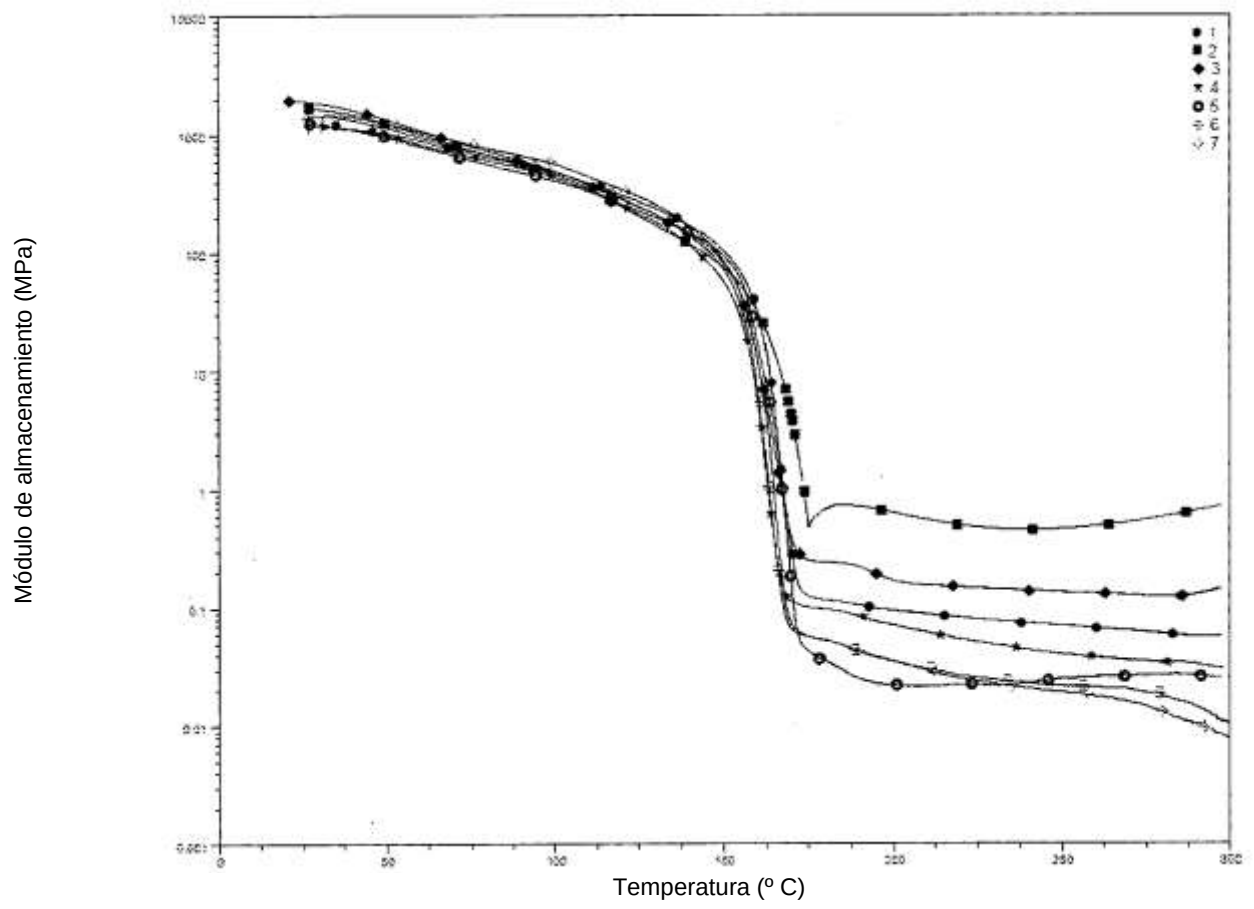


Figura 2