

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 295**

51 Int. Cl.:

C08J 3/22 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 31/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2010 E 10738011 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2443183**

54 Título: **Composición de mezcla maestra que comprende un peróxido**

30 Prioridad:

15.06.2009 FR 0953978

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

12.03.2015

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**LAINEL, ANNE-YVONNE;
CORFIAS-ZUCCALLI, CATHERINE y
KEROMNES, LAURENT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 531 295 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

Composición de mezcla maestra que comprende un peróxido

Campo de la invención

5 La invención tiene por objeto una composición termoplástica que comprende un peróxido orgánico, su proceso de preparación y el uso de esta composición para reticular polímeros.

Estado de la técnica

10 Los peróxidos orgánicos se usan normalmente para la reticulación de resinas o elastómeros termoplásticos, reagrupándose estas resinas y elastómeros en la presente descripción con el término « polímeros ». Para reticular un polímero, por lo general se mezcla un peróxido con el polímero a reticular en una primera etapa, a continuación se realiza una segunda etapa de dar forma al polímero y una tercera etapa de reticulación, por ejemplo mediante un tratamiento térmico.

15 A temperatura ambiente, los peróxidos se pueden presentar en forma líquida o sólida. Cuando los peróxidos se mezclan con estos polímeros, se mezclan a temperatura elevada, es decir una temperatura superior a la del punto de ablandamiento del polímero ablandamiento, por ejemplo por extrusión o amasado; entonces los peróxidos se encuentran por lo general en una forma líquida.

Un primer problema es que los peróxidos en esta forma líquida son difíciles de mezclar con el polímero y se puede observar un fenómeno de desmezcla del peróxido.

20 Además, se necesita un periodo de larga duración de mezcla a temperatura elevada con el fin de permitir la mezcla del peróxido en el polímero. Entonces se puede observar un fenómeno de reticulación en esta etapa, es decir, una reticulación prematura del polímero antes de su conformación. Para limitar estos problemas, el peróxido se puede incorporar a temperatura ambiente en forma líquida de antemano en cargas porosas tales como sílice o talco. Sin embargo, cuando estas cargas porosas que llevan el peróxido se mezclan con el polímero, son difíciles de repartir de forma uniforme y rápida en el polímero; el uso de estas cargas porosas puede disminuir del mismo modo determinadas propiedades del polímero, como por ejemplo su transparencia.

25 Con el fin de facilitar la mezcla de los peróxidos con el polímero reticular, del mismo modo se pueden usar composiciones que comprenden un polímero adicional y peróxidos en concentración elevada, bien conocidos por el experto en la materia con el nombre de « mezcla maestra » (en inglés « mezcla madre »).

30 La patente de Estados Unidos N° 5.589.526 describe por ejemplo una mezcla maestra que comprende un polímero elastomérico tal como el copolímero de etileno y acetato de vinilo, de un 30 a un 50 % en peso de la composición de un peróxido orgánico, un agente plastificante, un polioctenámico así como cargas. La mezcla maestra descrita se prepara con un mezclador para polímeros termoplásticos por fusión de los polímeros con el agente plastificante y añadiendo el peróxido a continuación de las cargas. El proceso de preparación es largo y complejo: como se observa un fenómeno de autocalentamiento de la composición cuando se usa este tipo de aplicación en el estado fundido, por lo tanto es necesario verificar que la temperatura permanece estable y es lo suficientemente baja como para que no se produzca reticulación prematura. Además, la presencia de agente plastificante es obligatoria con el fin de reducir el autocalentamiento, lo que puede ser problemático para determinadas aplicaciones. Por último, la presencia de cargas en grandes cantidades, tales como tiza y ácido silícico, y el polioctenámico que es un polímero muy cristalino hacen que la mezcla maestra sea opaca.

40 En la patente de Estados Unidos N° 3.594.342 se describe un proceso de preparación de polietileno reticulado en el que se mezcla un oligómero de un copolímero de etileno y de acetato de vinilo o un copolímero de etileno y de éster acrílico, que tiene una tasa baja de acetato o de éster acrílico, con un peróxido para formar una mezcla maestra, que a continuación se mezcla con un polietileno en el estado fundido. La mezcla maestra se prepara en el estado fundido y pueden aparecer problemas de reticulación prematura.

45 El documento de patente DE 3049272 A1 describe mezclas maestras que comprenden peróxidos orgánicos, siendo útiles estas mezclas maestras para la preparación de elastómeros termoplásticos reticulados parcialmente. Estos elastómeros son particularmente útiles para la preparación de piezas de automóviles, eléctricas o incluso zapatos. Esta mezcla maestra comprende un copolímero de olefinas tales como un copolímero de etileno-propileno y una resina de poliolefina que tiene una fuerte cristalinidad. Esta mezcla maestra se prepara poniendo en suspensión de los gránulos en una solución acuosa. Entre los ejemplos, el ejemplo 4 describe una mezcla maestra que comprende principalmente un copolímero de etileno-propileno y que además proporciones menores de un copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende un 20 % en peso de acetato de vinilo. Esta mezcla maestra no es transparente. Además, a pesar del secado, pueden estar presentes cantidades relativamente importantes de agua en la mezcla

maestra.

5 La patente de Estados Unidos N° 4.342.844 describir un proceso de preparación de una mezcla maestra que comprende de un 20 a un 60 % en peso de peróxidos. Comprende una primera etapa de poner en contacto partículas de polímero de todo tipo a una temperatura de 15 a 95 °C con un peróxido orgánico en forma líquida o con una emulsión inestable de peróxido y con disolvente para incorporar el peróxido en las partículas, estando estas partículas de polímero completamente rodeadas por el medio líquido después de la puesta en contacto, siendo separadas las partículas del medio líquido en una segunda etapa.

10 Este proceso de preparación permite limitar el fenómeno de reticulación prematura. Sin embargo, presenta el inconveniente de que se deben separar las partículas del medio líquido y que se deben secar dichas partículas, lo que alarga el proceso de preparación de la mezcla maestra. Los ejemplos 8 y 9 describen mezclas maestras preparadas a partir de copolímero de etileno y acetato de vinilo que comprenden un índice bajo de masa de acetato de vinilo, aunque inferior a un 20 % en peso. La cantidad de peróxido en la mezcla maestra obtenida de este modo es del orden de un 40 % en peso. Además, a pesar del secado, pueden estar presentes cantidades relativamente importantes de agua en la mezcla maestra. La mezcla maestra obtenidas es poco transparente. Además, no se proporciona indicación alguna de transparencia de los polímeros reticulados por estas mezclas maestras.

15 Por lo tanto existe la necesidad de encontrar nuevas mezclas maestras transparentes, que se puedan manipular y almacenar fácilmente, que permitan reticular polímeros siempre conservando la transparencia de estos polímeros. También es necesario encontrar un proceso de preparación ventajoso de mezclas maestras en las que el fenómeno de reticulación prematura se limite y que se puedan preparar con un nuevo proceso de preparación fácil.

20 Sumario de la invención

Un objeto preferente de la invención es una composición (I) transparente obtenida con un proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que comprende un copolímero de etileno y un monómero etilénico que lleva una función polar (a) y un peróxido (b) elegido entre el grupo de los peroxiésteres, caracterizada por que dicha composición comprende en masa:

- 25
- de un 5 % a un 30 % de (b) ;
 - de un 70 % a un 95 % de (a) ;

y por que el copolímero (a) comprende de un 20 % a un 45 % en peso de monómero etilénico que lleva una función polar.

30 La composición (I) de acuerdo con la invención se puede usar para la reticulación de un polímero. Presentar la ventaja en particular de ser más transparente que las mezclas maestras de la técnica anterior (se describen con ejemplos en los documentos de patente DE 3049272 A1, Patente de Estados Unidos N° 5589526 y Patente de Estados Unidos N° 4342844). Por lo tanto, es muy útil para la reticulación de polímeros transparentes.

De forma ventajosa, la masa molecular en peso está comprendida en el intervalo que va de 10000 a 100000 g/mol, preferentemente de 20000 a 65000 g/mol, muy preferentemente de 25000 a 50000 g/mol.

35 La medida de la masa molecular en peso se puede determinar por Cromatografía en Fase de Gas (GPC), a 145 °C, poniendo el polímero en triclorobenceno a una concentración de 1 g/l y usando el método de MARK-HOUWINK para el cálculo de las masas molares equivalentes (calibración de PS).

Preferentemente, el monómero etilénico que lleva una función polar comprende de 3 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 8 átomos.

40 De forma ventajosa, el monómero etilénico que lleva una función polar se elige entre los ésteres vinílicos de ácido carboxílico saturado, los ácidos carboxílicos insaturados o los ésteres (met)acrílicos de ácido carboxílico insaturado.

De forma ventajosa, esta composición se usa para la preparación de piezas o películas de polímeros reticulados transparentes. A modo de ejemplo, estos polímeros transparentes reticulados se usan para la preparación de paneles de vidrio o en los paneles fotovoltaicos para revestir captadores fotovoltaicos.

45 El polímero transparente reticulado para la composición se puede elegir entre los copolímeros de etileno y un monómero etilénico que lleva una función polar, siendo elegido dicho monómero etilénico preferentemente entre los ésteres vinílicos de ácido carboxílico saturado, los ácidos carboxílicos insaturados o los ésteres (met)acrílicos de ácido carboxílico insaturado. Preferentemente, el monómero etilénico se puede elegir entre acetato de vinilo y los (met)acrilatos de metilo, de etilo o de butilo.

La composición se puede preparar con los procesos de preparación conocidos por el experto en la materia, preferentemente por absorción del peróxido (b) en el copolímero (a) y en particular, ésta es susceptible de obtención con el procedimiento que sigue a continuación.

5 La invención se refiere del mismo modo a un proceso de preparación de una composición termoplástica (I) que comprende:

- un copolímero (a) de etileno y un monómero etilénico que lleva una función polar en forma de partículas;
- y al menos una solución (b) de peróxido orgánico, opcionalmente con un disolvente orgánico del mismo, eligiéndose dicho peróxido entre el grupo de los peroxiésteres, que se absorbe por dicho copolímero;

caracterizado por que:

- 10
- una primera etapa de puesta en contacto del peróxido (b) con el copolímero (a) ;
 - una segunda etapa de absorción total de la solución de peróxido (b) por el copolímero (a) con agitación;
 - una tercera etapa de recuperación de la composición termoplástica (I).

Una ventaja de este proceso es que el fenómeno de reticulación prematura de la composición termoplástica está limitado y que el proceso de preparación es sencillo.

- 15 De acuerdo con un modo ventajoso de realización, la temperatura de la segunda etapa del proceso es inferior a la temperatura de ablandamiento del copolímero, que se mide en la presente solicitud con el método que se describe en la norma ASTM E 28-99(2004), conocido mejor con el nombre « Anillo y Bola ».

De acuerdo con un primer modo de realización ventajoso, el copolímero está en forma de partículas que tienen un volumen medio de 1 a 1000 mm³, preferentemente de 3 a 120 mm³.

- 20 En este caso, la composición se obtiene directamente en forma de partículas sin necesitar la reforma de las partículas. Entonces se puede usar fácilmente como mezcla maestra. Al usar partículas que tienen este volumen en particular, la absorción del peróxido por el copolímero es excelente y se observa poca aglomeración entre las partículas.

- 25 El copolímero útil en el proceso de tres etapas puede comprender de un 10 a un 60 % en peso de monómero etilénico que lleva una función polar con respecto a la masa total del copolímero, de forma ventajosa de un 20 a 45 %, muy preferentemente de un 25 a un 35 %.

La absorción del peróxido mejora cuando el copolímero comprende este intervalo de monómero etilénico.

- 30 La cantidad de masa de solución de peróxido (b) comprendida en la composición puede estar comprendida en el intervalo que va de un 5 a un 30 %. De acuerdo con un modo de realización, la cantidad de masa de peróxido comprendida la composición está comprendida en el intervalo que va de un 7 a un 16 %.

De acuerdo con una versión de la invención, existen varias puestas en contacto o una puesta en contacto continuo de la solución de peróxido (b) con el copolímero (a), es decir, que existen varias inyecciones o una inyección continua de la solución de peróxido (b) durante el proceso.

Descripción detallada de la invención

- 35 La composición (I) preparada con el proceso de acuerdo con la invención comprende un copolímero (a) y una solución de peróxido orgánico (b).

El copolímero (a) es un copolímero de etileno y un monómero etilénico que lleva una función polar.

Por monómero etilénico se hace referencia a un monómero que comprende una insaturación susceptible de reaccionar con el etileno en un proceso por vía de radicales.

- 40 Por función polar, se hace referencia a una función que presenta un momento dipolar, tal como las funciones amina, alcohol, uretano, ácido o éster. Preferentemente, la función polar es una función ácida o una función éster.

El monómero etilénico que lleva una función polar comprende preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono.

- 5 A modo de ejemplo del copolímero (a), se pueden mencionar los copolímeros de etileno y un éster vinílico de ácido carboxílico, los copolímeros de etileno y un ácido carboxílico insaturado o incluso los copolímeros de etileno y un acrilato y/o un metacrilato de alquilo, reagrupados en la presente solicitud con la expresión (met)acrilato de alquilo. De forma ventajosa, el monómero etilénico se puede elegir entre el acetato de vinilo y los (met)acrilatos de metilo, etilo o butilo.
- La cantidad de masa de monómero etilénico con respecto a la masa total del copolímero (a) puede estar comprendida en el intervalo que va de un 1 a un 70 %, de forma ventajosa de un 10 a un 60 % y preferentemente de un 20 a un 45 %.
- 10 De acuerdo con la invención, las cantidades de los diferentes monómeros presentes en el copolímero (a) se pueden medir por espectroscopia de infrarrojos usando la norma ISO8985 (1998). La temperatura de ablandamiento del copolímero se puede medir con la Norma ASTM E 28-99(2004).
- 15 Se pueden usar los procesos denominados de polimerización de radicales que funcionan habitualmente a presiones entre 20 y 250 MPa. Estos procesos se ponen en práctica de forma industrial usando dos tipos principales de reactores: un reactor de tipo autoclave o un reactor de tipo tubular. El experto en la materia conoce estos procesos de polimerización y se pueden usar por ejemplo los procesos que se describen en los documentos de patentes FR2498609, FR2569411 y FR2569412. El experto en la materia conoce qué proporciones usar de cada uno de los monómeros para obtener el copolímero (a) usado en la invención.
- Estos copolímeros los comercializa el demandante con la marca comercial EVATANE® y LOTRYL®.
- 20 El copolímero puede comprender del mismo modo aditivos o cargas inorgánicas. A modo de ejemplo de aditivo, se pueden mencionar plastificantes, antioxidantes o agentes anti-ozono, agentes antiestáticos, materiales colorantes, pigmentos, blanqueadores ópticos, estabilizantes térmicos, estabilizantes de luz, retardantes de llama.
- 25 De forma ventajosa se pueden añadir agentes de acoplamiento con el fin de mejorar el poder de adherencia sobre otro soporte de la composición (I) o del polímero a reticular. Pueden ser orgánicos, minerales y más preferentemente semiminerales semiorgánicos. Entre éstos, se pueden mencionar los titanatos o los silanos orgánicos, como por ejemplo los titanatos de monoalquilo, los triclorosilanos y los trialcoxisilanos.
- A modo de cargas inorgánicas, se pueden mencionar arcilla, sílice, talco, carbonatos como carbonato cálcico (tiza), silicatos tal como sindicato sódico. La composición comprende de forma ventajosa de un 0 a un 10 % en peso de cargas, preferentemente menos de un 5 %, lo más preferentemente menos de un 1 %.
- 30 El copolímero (a) está en forma de « partículas », es decir, partes de polímero que pueden tener cualquier tipo de geometría, por ejemplo, esférica, esferoidal o cilíndrica. El volumen de una partícula está comprendido preferentemente ventajosamente en el intervalo de 1 a 1000 mm³, preferentemente de 3 a 120 mm³. En estos intervalos de volumen preferentes, se obtiene una excelente absorción de peróxido siempre con una escasa aglomeración de las partículas. Preferentemente, al menos un 90 % en peso de estas partículas tienen un volumen comprendido dentro de estos intervalos de volumen preferente.
- 35 La solución (b) de peróxido orgánico comprende al menos un peróxido orgánico opcionalmente con un disolvente orgánico del mismo.
- Cuando se usa en ausencia de un disolvente orgánico, el peróxido orgánico tiene una temperatura de fusión inferior o igual a la temperatura de la segunda etapa de absorción.
- 40 Por peróxido orgánico, se entiende cualquier molécula de hidrocarburo que comprende una función de tipo peroxi O-O.
- El peróxido orgánico se elige preferentemente entre los grupos de los peroxiésteres.
- 45 El peróxido orgánico se elige preferentemente entre 2-etilperhexanoato de terc-butilo, peróxido de di-t-amilo, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butilo y de cumilo, monoperoxicarbonato de OO-t-butilo y O-(2-etilhexilo), monoperoxicarbonato de OO-t-pentilo y O-(2-etilhexilo), monoperoxicarbonato de O,Oterc-butilo e isopropilo, hidroperóxido de diterctiobutilo, hidroperóxido de di-terctioamilo, 2,5-Dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano y 2,2-Di(t-amilperoxi) propano. Se pueden usar mezclas de estos peróxidos.
- De forma ventajosa, la temperatura para una vida media de una hora del peróxido orgánico es inferior o igual a 145 °C, preferentemente de 90 a 140 °C.

- 5 Se puede usar todo tipo de disolvente miscible con peróxido. Por ejemplo, se usan disolventes de tipo alcano, aromático, alqueno, halógeno o alcohol. Preferentemente las moléculas de disolvente comprenden de 1 a 12 átomos de carbono. A modo de ejemplo de disolvente, se pueden mencionar decano, dodecano, 2,4,4-trimetilpenteno, α -metilestireno, tricloroetileno, tolueno, benceno, etilbenceno, (1-metiletenil)benceno, 2-etilhexanol, isopropanol, alcohol de t-butilo o acetona.
- Del mismo modo se puede usar una mezcla de disolventes, por ejemplo una mezcla de disolventes que se han enumerado anteriormente.
- Preferentemente, la cantidad de disolvente es inferior o igual a un 25 % de la masa total de la solución de peróxido orgánico (b), incluso inferior o igual a un 10 %.
- 10 El disolvente usado no es preferentemente un disolvente del copolímero, muy particularmente cuando la cantidad disolvente en la solución de peróxido es superior a un 20 % en peso. Por disolvente del copolímero, se hace referencia a una concentración de polímero superior o igual a 0,05 g por ml de disolvente cuando se pone en contacto, durante una hora a 23 °C, 1 g de copolímero por ml de disolvente.
- 15 Los peróxidos orgánicos que se han enumerado anteriormente los comercializa la sociedad Arkema con el nombre comercial Luperox®.
- La composición (l) de acuerdo con la invención puede comprender de forma ventajosa una cantidad de masa de peróxido comprendida dentro del intervalo de un 5 a un 30%, por ejemplo de un 7 a un 16 %.
- 20 Preferentemente, la composición se prepara por absorción del peróxido (b) en el copolímero (a). El proceso de absorción se realiza también durante el tiempo que sea necesario para obtener el índice de peróxido (b) deseado en la composición. En particular, se puede preparar con el proceso que sigue a continuación.
- Otro objeto de la invención es un proceso de preparación de una composición útil como mezcla maestra que comprende las etapas siguientes:
- una primera etapa de puesta en contacto de la solución de peróxido (b) con el copolímero (a) ;
 - una segunda etapa de absorción total de la solución de peróxido (b) por el copolímero (a) ;
 - una tercera etapa de recuperación de la composición termoplástica.
- 25
- La primera etapa de puesta en contacto se puede realizar en cualquier tipo de recipiente. El recipiente se puede dejar abierto o dejar cerrado después de la puesta en contacto. El recipiente se puede cerrar de forma estanca o no. Preferentemente, el recipiente se cierra de forma estanca y está equipado con una válvula.
- 30 La solución (b) de peróxido se pone en contacto con el copolímero (a) vertiéndola directamente sobre las partículas o con un sistema de gota a gota o incluso con un sistema de pulverización tal como un aerosol.
- 35 La segunda etapa es una etapa de absorción con agitación de la solución de peróxido (b) por el copolímero (a). Se trata de una absorción total. Por « absorción total », se hace referencia a que el volumen restante de solución (b) no absorbida en el recipiente después de la etapa de absorción es inferior a un 5 %, preferentemente inferior a un 2 %, muy preferentemente inferior a un 1 %. La etapa de absorción se realiza a una temperatura a la que la solución (b) permanece líquida, es decir a una temperatura superior o igual a la temperatura de fusión del peróxido cuando éste se usa sin disolvente.
- Sin embargo, es ventajoso que la temperatura de absorción sea inferior a la temperatura de ablandamiento del copolímero (a) medida de acuerdo con la norma ASTM E 28-99(2004).
- 40 La duración de la absorción es al menos hasta la absorción completa del peróxido. La duración de la absorción por lo general está comprendida dentro del intervalo de 10 a 600 minutos, preferentemente de 20 a 240 minutos.
- La etapa de absorción se realiza con agitación. Esta agitación se puede realizar con cualquier sistema de agitación, como por ejemplo un sistema de palas, con hélice, de tornillo o de ultrasonidos o dentro de un dispositivo de tipo giratorio o de tambor, tal como una secadora.
- 45 Se pueden realizar múltiples puestas en contacto de la solución de peróxido (b) con el copolímero (a), es decir, que el proceso puede comprender al menos 2 inyecciones de peróxido. Del mismo modo se puede realizar de manera simultánea la primera y la segunda etapa del proceso de acuerdo con la invención poniendo en contacto de manera continua la solución de peróxido (b) con el copolímero (a), por ejemplo con un sistema de gota a gota o incluso con un sistema de pulverización tal como un aerosol.

Durante la tercera etapa del proceso, se recupera la composición termoplástica en forma de partículas de copolímero que comprenden el peróxido.

5 De manera opcional, se puede realizar una etapa de secado de las partículas recuperadas durante la tercera etapa, por ejemplo en una estufa o cualquier otro tipo de secadora. La misma se realiza a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición del peróxido de la composición.

10 La composición termoplástica se puede usar para reticular un polímero. A modo de ejemplo de polímero, se pueden mencionar los polidienos tales como polibutadieno. Del mismo modo se pueden mencionar las poliolefinas tales como los polímeros de etileno o de propileno, los copolímeros de etileno o de propileno. Como ejemplo de copolímero de etileno, se pueden mencionar los copolímeros de etileno y una α -olefina tal como propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Del mismo modo como polímero a reticular se pueden mencionar los copolímeros (a) de etileno y un monómero etilénico que lleva una función polar descritos anteriormente.

De acuerdo con un modo de realización, el copolímero (a) es un copolímero de etileno y acetato de vinilo y el polímero reticular es un copolímero de etileno y acetato de vinilo.

15 Para retícula del polímero, por lo general se le mezcla en una primera etapa con la composición termoplástica que comprende (a) y (b), una segunda etapa de conformación del polímero y a continuación se reticula el polímero en una tercera etapa.

Durante la primera etapa, se usan las técnicas clásicas de mezcla, en particular con las herramientas de puesta en práctica de termoplásticos, tales como extrusoras o mezcladoras. Se puede mezclar a una temperatura inferior a la temperatura de degradación del peróxido (b).

20 La segunda etapa de conformación se realiza a una temperatura inferior a la temperatura de degradación del peróxido (b). Se puede usar cualquier tipo de aparato que permita la conformación tal como prensas, inyectoros o les calandrias. La conformación se puede realizar del mismo modo de forma simultánea con la primera etapa, por ejemplo por extrusión de película mediante la colocación de una hilera plana en el extremo de la extrusora.

La tercera etapa se realiza por lo general a una temperatura superior a la temperatura de degradación del peróxido.

25 La composición termoplástica (I) se usa de forma ventajosa para reticular polímeros para la preparación de piezas o de películas transparentes.

30 De acuerdo con la invención, una pieza o una película es transparente cuando presenta un nivel de turbidez (en inglés « Haze ») inferior o igual a un 20 %, por ejemplo inferior o igual a un 10 %. El nivel de turbidez de la película se evalúa de acuerdo con la norma ASTM D1003, sobre una película de 500 μ m de espesor de la composición que constituye la pieza una película, y para al menos una longitud de onda del campo visible (de 380 a 780 nm), por ejemplo 500 nm.

La invención se ilustra a continuación a modo no limitante con los ejemplos siguientes.

Ejemplos

Productos usados :

35 EVA 1 : copolímero de etileno y acetato de vinilo que comprende un 33 % en peso de acetato de vinilo. El índice de fluidez es de 45 g/10min (190 °C, 2,16 kg, norma ASTM D 1238). El peso molecular medio en peso (P_m) es de 62000 g/mol.

EVA 2 : copolímero de etileno y acetato de vinilo que comprende un 28 % en peso de acetato de vinilo. El índice de fluidez es de 5 g/10min (190 °C, 2,16 kg, ASTM D 1238). El P_m es de 87000 g/mol.

40 EVA 3 : copolímero de etileno y acetato de vinilo que comprende un 28 % en peso de acetato de vinilo. El índice de fluidez es de 25 g/10min (190 °C, 2,16 kg, norma ASTM D 1238). El P_m es de 61500 g/mol.

EVA 4 : copolímero de etileno y acetato de vinilo que comprende un 28 % en peso de acetato de vinilo. El índice de fluidez es de 150 g/10min (190 °C, 2,16 kg, norma ASTM D 1238). El P_m es de 41000 g/mol.

45 EVA 5 : copolímero de etileno y acetato de vinilo que comprende un 28 % en peso de acetato de vinilo. El índice de fluidez es de 800 g/10min (190 °C, 2,16 kg, norma ASTM D 1238). El P_m es de 30300 g/mol.

EVA 6: copolímero de etileno y acetato de vinilo que comprende un 18 % en peso de acetato de vinilo. El índice de fluidez es de 2 g/10min (190 °C, 2,16 kg, norma ASTM D 1238).

Se realiza un primer ensayo usando una solución de Luperox[®] TCS y un segundo ensayo usando una solución de Luperox[®] TBEC como solución de peróxido orgánico.

Absorción del peróxido por el copolímero

Se realiza una absorción sobre las partículas de copolímero EVA1 para cada una de las soluciones de peróxido.

5 Se pone en contacto la solución de peróxido orgánico (2,2 kg) con el copolímero (19,8 kg) en un recipiente cerrado a 20 °C, con el eje de rotación del cilindro horizontal, y se agita por rotación del recipiente a una velocidad de 3 giros por minuto.

Una primera mitad de la solución de peróxido se inyecta al comienzo de la absorción y una segunda mitad se añade después de 30 minutos de absorción.

Para la solución de Luperox® TCS, se recuperan las partículas de polímero después de 180 minutos. La absorción de la solución de peróxido en las partículas es total.

10 Para la solución de Luperox® TBEC, se recuperan las partículas de polímero después de 120 minutos. La absorción de la solución de peróxido en las partículas es total.

Las partículas se analizaron después del lavado durante una hora en n-heptano : la cantidad de peróxido en el copolímero es de un 10 % en peso total de la composición.

Efecto del índice de monómero etilénico en el copolímero (a) en su cinética de absorción del peróxido (b)

15 Se usa el dispositivo usado anteriormente poniendo en contacto el Luperox® TBEC con el copolímero (8 % en peso de peróxido), y se mide el tiempo necesario para la absorción del peróxido. El tiempo necesario para la absorción total del peróxido en el copolímero de etileno-acetato de vinilo se presenta en la Tabla 1.

Características de la mezcla maestra: Transparencia

20 Se preparan películas de 500 µm de diferentes mezclas maestras por compresión a baja temperatura (85 °C). La transparencia de estas películas diferentes se evalúa a simple vista (una composición muy transparente se evalúa como « + », una composición turbia se evalúa como « - ») y se informa en la Tabla 1.

EVA	2	3	4	5	6
Cinética (min)	285	180	90	45	> 360
Transparencia	+	+	+	+	-

Se observa que la cinética de absorción del peróxido aumenta con el índice acetato de vinilo. Del mismo modo se observa que la velocidad de absorción aumenta cuando la masa molecular en peso del copolímero disminuye.

25 De manera sorprendente, las composiciones de mezcla maestra de acuerdo con la invención se pueden preparar fácilmente, incluso por simple absorción del peróxido en el copolímero.

Además, las mezclas maestras de acuerdo con la invención son particularmente transparentes.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de preparación de una composición termoplástica (I) que comprende:
 - un copolímero (a) de etileno y un monómero etilénico que lleva una función polar en forma de partículas;
 - y al menos una solución (b) de peróxido orgánico, opcionalmente con un disolvente orgánico del mismo, eligiéndose dicho peróxido entre el grupo de los peroxiésteres, que se absorbe por dicho copolímero;
- 5 caracterizado porque comprende:
 - una primera etapa de puesta en contacto del peróxido (b) con el copolímero (a) ;
 - una segunda etapa de absorción total de la solución de peróxido (b) por el copolímero (a) con agitación;
 - una tercera etapa de recuperación de la composición termoplástica (I).
- 10 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la segunda etapa es inferior a la temperatura de ablandamiento del copolímero medida de acuerdo con la norma ASTM E 28-99(2004).
3. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el copolímero en forma de partículas tiene un volumen de 1 a 1000 mm³, preferentemente de 3 a 120 mm³.
- 15 4. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el copolímero comprende de un 10 a un 60 % en peso de monómero etilénico que lleva una función polar con respecto a la masa total del copolímero.
5. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el monómero etilénico que lleva una función polar se elige entre los ésteres vinílicos de ácido carboxílico saturado, los ácidos carboxílicos insaturados o los ésteres (met)acrílicos de ácido carboxílico insaturado.
- 20 6. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el monómero etilénico tiene un número de átomos de carbono comprendido de 3 a 20, preferentemente de 4 a 8.
7. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el monómero etilénico se elige entre acetato de vinilo y los (met)acrilatos de metilo, de etilo o de butilo.
- 25 8. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cantidad en peso de solución de peróxido (b) en la composición (I) está comprendida en el intervalo de un 5 a un 30 %.
9. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cantidad en peso de solución de peróxido (b) en la composición (I) está comprendida en el intervalo de un 7 a un 16 %.
10. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque existen varias puestas en contacto o una puesta en contacto continua de la solución de peróxido (b) con el copolímero (a).
- 30 11. Composición (I) transparente obtenida con un proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que comprende un copolímero de etileno y un monómero etilénico que lleva una función polar (a) y un peróxido (b) elegido entre el grupo de los peroxiésteres, caracterizado porque dicha composición comprende en masa :
 - de un 5 % a un 30 % de (b) ;
 - de un 70 % a un 95 % de (a) ;
- 35 y por que el copolímero (a) comprende de un 20 % a un 45 % en peso de monómero etilénico que lleva una función polar.
12. Composición de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada por que comprende de un 7 a un 16 % de peróxido (b) y de un 84 a un 93 % de copolímero (a).
13. Uso de una composición (I) de acuerdo con la reivindicación 11 o 12 para la reticulación de un polímero.