(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 611 431**

(51) Int. Cl.:

C08L 23/02 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2005** **E 05291462 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016** **EP 1616907**

(54) Título: **Mezcla maestra basada en polímero fluorado y su uso para la extrusión de poliolefinas**

(30) Prioridad:

16.07.2004 FR 0407919

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.05.2017

(73) Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR

(72) Inventor/es:

BARRIERE, BENOIT;
BONNET, ANTHONY;
LAFFARGUE, JOHANN y
MAROT, GILLES

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 611 431 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

Mezcla maestra basada en polímero fluorado y su uso para la extrusión de poliolefinas

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una mezcla maestra basada en polímero fluorado y a su uso para la extrusión de poliolefinas. En el transcurso de la extrusión de poliolefinas, pueden aparecer irregularidades de la colada a la salida de la hilera, lo que conlleva defectos superficiales y a veces la alteración de las propiedades mecánicas. El remedio consiste en añadir un agente auxiliar de procesamiento (denominado también “processing aid”) a la poliolefina que debe extruirse. Este auxiliar de procesamiento comprende un polímero fluorado y un agente de interfase que se diluyen en una poliolefina idéntica o poco diferente de la poliolefina que se quiere extruir. Esta poliolefina que contiene el polímero fluorado y el agente de interfase se denomina también “mezcla maestra”. La mezcla maestra se añade a la poliolefina para extruir en un punto cualquiera antes de la hilera de extrusión. La invención se refiere a estas mezclas maestras.

Técnica anterior y el problema técnico

En el transcurso de la extrusión de un material plástico, en particular de poliolefinas, aparecen irregularidades de la colada a la salida de la hilera cuando se sobrepasa un índice de cizallamiento crítico. Por debajo, los extruidos son lisos mientras que, por encima de este índice crítico, se observan defectos superficiales. Estos defectos, que se denominan “fractura de fusión”, se presentan en varias formas. A un índice de cizallamiento ligeramente superior al índice crítico, las películas obtenidas por extrusión-soplado pierden su transparencia y su brillo. Para índices netamente superiores, lo que corresponde a una productividad más elevada, aparecen defectos de homogeneidad con zonas lisas en una superficie rugosa. Estos defectos disminuyen de manera significativa las propiedades ópticas y mecánicas de la película. Pueden observarse los mismos fenómenos sobre varillas extruidas. Cuando la superficie de las varillas pierde su brillo y se vuelve apagada y rugosa, se compara a menudo con una “piel de naranja”.

La técnica anterior ha propuesto ya la adición de auxiliares de procesamiento.

Así, en la patente US 3334157, la incorporación de politetrafluoroetileno mejora las propiedades ópticas de la película de polietileno.

Según las patentes US 4855360, US 5587429, WO 00/44829 y WO 02/066544, se usa un fluoroelastómero en combinación con un polioxialquileno (polioxietilenglicol designado también como PEG) para mejorar la transformación de los polímeros hidrocarbonados. Sin embargo, se añaden el polímero fluorado y el PEG tal cual, sin precauciones particulares, a la poliolefina para constituir la mezcla maestra. En estas técnicas anteriores, se diluyen el polímero fluorado y el PEG en una poliolefina para constituir una mezcla maestra y después se añade la mezcla maestra al polímero para extruir.

En el documento US 5015693, pueden mezclarse el PEG y el fluoropolímero estando los dos en estado fundido antes de introducir en el material para extruir. El mezclado no puede ser muy íntimo. Efectivamente, un fluoropolímero presenta generalmente una temperatura de fusión del orden de 200-300 ºC y a esa temperatura el PEG presenta una viscosidad muy baja, volviéndolo poco apto para mezclarse íntimamente con el fluoropolímero.

Se han descrito organofosfatos u organofosfitos en combinación con un fluoroelastómero en las patentes US 4983677 y US 4863983 para mejorar igualmente la transformación de polímeros hidrocarbonados.

Se ha descubierto ahora que, si se mezclan previamente el polímero fluorado y el PEG de forma íntima antes de añadirlos a la poliolefina para constituir la mezcla maestra, se obtiene una mejor eficacia del auxiliar de procesamiento. Se entiende una “mejor eficacia” en comparación con una mezcla maestra preparada mediante la simple adición del polímero fluorado y del PEG sin mezclado previo de forma íntima antes de añadirlos a la poliolefina para constituir la mezcla maestra.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a una mezcla maestra que comprende en peso:

- de 1 a 50 % de una mezcla de al menos un polímero fluorado (A) y al menos un agente de interfase (B),
- de 99 a 50 % de una poliolefina (C),
- tal que los dos constituyentes (A) y (B) se hayan mezclado primero de forma íntima, es decir, por un medio elegido entre compactación en una prensa calentada, inyección en un molde calentado, extrusión o amasado a una temperatura tal que el agente de interfase (B) esté en estado fundido en su masa o en su superficie y el polímero fluorado (A) esté en estado sólido, en forma de un polvo, y se mezclen a continuación después con la poliolefina (C), realizándose el mezclado de (A) y (B) a entre 20 y 100 ºC.

La mezcla maestra se presenta en forma de gránulos o de un polvo.

La invención se refiere también a un procedimiento de obtención de la mezcla maestra en el que:

1) se mezclan al menos un polímero fluorado (A) y al menos un agente de interfase (B) de forma íntima como se describe anteriormente;

2) se incorpora a continuación la mezcla obtenida en la etapa 1) a una poliolefina (C) mediante una herramienta de mezclado elegida entre extrusoras y amasadoras para formar la mezcla maestra en forma de gránulos;

3) eventualmente, se vuelven a triturar los gránulos de la mezcla maestra de la etapa 2 para obtener un polvo de mezcla maestra.

La invención se refiere también al uso de la mezcla maestra como auxiliar de procesamiento para extruir una poliolefina (D), en particular para extruir una poliolefina en forma de película.

El polímero fluorado es poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) homopolimérico o copolimérico y contiene, en peso, al menos un 50 % de VDF, más preferiblemente al menos un 75 % y aún mejor al menos un 85 %. El comonómero es ventajosamente HFP.

Ventajosamente, el PVDF tiene una viscosidad que va de 100 Pa.s a 2000 Pa.s, midiéndose la viscosidad a 230 ºC a un gradiente de cizallamiento de 100 s^{-1} con la ayuda de un reómetro capilar. Preferiblemente, el PVDF tiene una viscosidad que va de 300 Pa.s a 1200 Pa.s, midiéndose la viscosidad a 230 ºC a un gradiente de cizallamiento de 100 s^{-1} con la ayuda de un reómetro capilar.

Así, los PVDF comercializados con la marca KYNARFlEX® están perfectamente adaptados para esta formulación y este procedimiento.

Con referencia al agente de interfase (B), se designa así cualquier producto tal que, mezclado con (A) en las condiciones citadas anteriormente para hacer una mezcla maestra, y usando después esta mezcla maestra como auxiliar de procesamiento, mejore la extrusión de las poliolefinas. A modo de ejemplo de agente de interfase (B), se pueden citar siliconas, copolímeros de siliconas-poliéteres, poliésteres alifáticos, poliésteres aromáticos tales como por ejemplo éster diisobutílico de ácido ftálico, poliéteres tales como por ejemplo polieterpolioles y poli(óxidos de alquileno), óxidos de amina tales como por ejemplo óxido de octildimetilamina, ácidos carboxílicos tales como por ejemplo ácido hidroxibutanodioico y ésteres de ácido graso. A modo de ejemplo de poliéster alifático, se pueden citar poli(ácido láctico) y policaprolactonas.

Ventajosamente, (B) es un poliéter y preferiblemente elegido entre oligómeros o polímeros que tienen motivos de óxido de alquileno (p.ej., óxido de etileno o propileno). Se puede citar a modo de ejemplo el polioxietilenglicol, denominado comúnmente polietilenglicol (PEG), ventajosamente la masa molecular media numérica $\overline{Mn}$ está comprendida entre 400 y 15000 g/mol y la temperatura de fusión está comprendida entre 50 y 80 ºC. A modo de ejemplo de PEG, se pueden citar PLURIOL E® de la compañía BASF o POLYGLYKOL® de la compañía CLARIANT. No se saldría del marco de la invención al usar una mezcla de dos o varios poliéteres.

Estos PEG y otros ejemplos de PEG se describen en las patentes US 5587429 y US 5015693. Así, se pueden citar:

- polietilenglicol de fórmula $H(OC_2H_4)_nOH$ en que n es un entero cercano a 76, comprendido entre 70 y 80;
- $H(OC_2H_4)_d[OCH(CH_3)CH_2]_e(OC_2H_4)_fOH$ en que d, e y f designan enteros, siendo d+f cercano a 108, comprendido entre 100 y 110, y e cercano a 35, entre 30 y 40;
- teniendo el CARBOWAX 3350 una masa molecular media numérica de aproximadamente 3500 g/mol;
- teniendo el CARBOWAX 8000 una masa molecular media numérica de aproximadamente 8000 g/mol.

Con referencia al procedimiento de preparación de la mezcla maestra de la invención, este consta de las etapas siguientes:

1) se mezclan al menos un polímero fluorado (A) y al menos un agente de interfase (B) de forma íntima;

2) se incorpora a continuación la mezcla obtenida en la etapa 1) a una poliolefina (C) para formar la mezcla maestra en forma de gránulos;

3) eventualmente, se vuelven a triturar los gránulos de la mezcla maestra de la etapa 2 para obtener un polvo de mezcla maestra.

Se realiza la etapa 1 con la ayuda de un medio para mezclar los dos constituyentes (A) y (B) de forma íntima, elegido entre compactación en una prensa calentada, inyección en un molde calentado, extrusión y amasado. Se prefieren extrusión o compactación.

Se efectúa el mezclado íntimo de (A) y (B) a una temperatura comprendida entre 20 y 100 ºC. A esta temperatura, el agente de interfase (B) presenta una viscosidad no demasiado baja para poder mezclarse eficazmente con el polímero fluorado (A) y formar una mezcla íntima. La temperatura se elige para que el agente de interfase (B) esté en estado fundido en su masa o su superficie, preferiblemente en su masa, y el polímero fluorado (A) en estado sólido.

Una temperatura inferior a 100 ºC permite no degradar térmicamente el agente de interfase (B), lo que podría afectar a su eficacia en la mezcla o conducir a un amarilleamiento. Para favorecer también el mezclado íntimo, el polímero fluorado (A) está en forma de un polvo, es decir en forma dispersada.

En el transcurso de la etapa 2, se incorpora la mezcla de la etapa 1 a una poliolefina (C) para formar la mezcla maestra. Se usa para esto una herramienta de mezclado de materiales plásticos, elegida entre extrusoras y amasadoras. Preferiblemente, se trata de una extrusora. La mezcla maestra obtenida al final de la etapa 2 está en forma de gránulos.

Ventajosamente, (C) y (D) son cercanos. Se entiende por cercano el hecho de que (C) y (D) sean dos poliolefinas de la misma naturaleza, p.ej., (C) y (D) son dos polietilenos o bien (C) y (D) son dos polipropilenos, y/o por el hecho de que (C) y (D) tengan viscosidades poco alejadas.

Ventajosamente, la proporción de (A) y (B) es de 1 a 30 % para respectivamente de 99 a 70 % de (C), preferiblemente de 1 a 10 % para respectivamente 99 a 90 % de (C), preferiblemente de 1,5 a 10 % para respectivamente de 98,5 a 90 % de (C), aún más preferiblemente de 2 a 10 % para respectivamente 98 a 90 % de (C).

Las proporciones respectivas de (A) y (B) en peso pueden ser tales que (A)/(B) esté comprendida entre 10/90 y 90/10, y preferiblemente entre 30/70 y 70/30 y aún mejor entre 40/60 y 60/40.

La etapa 3 eventual consiste en volver a triturar los gránulos de la mezcla maestra para obtener un polvo de mezcla maestra.

No se saldría del marco de la invención si se añadieran aditivos de tipo absorbentes de UV o antioxidantes a la mezcla maestra. Pueden añadirse en (A), en (B) o directamente en la mezcla maestra en el transcurso de una de las etapas 1 a 3.

Uso

Esta mezcla maestra puede incorporarse como aditivo (o auxiliar de procesamiento) a una poliolefina (D) y reduce de forma significativa el tiempo que permite obtener una extrusión estable y sin defectos en un intervalo de parámetros de extrusión que normalmente presenta inestabilidades importantes de extrusión.

La mezcla maestra es particularmente útil como auxiliar de procesamiento para la extrusión de una película de poliolefina (D). La mezcla maestra se usa en forma de gránulos o en forma de polvo.

La mezcla maestra puede usarse para mejorar la extrusión de las poliolefinas siguientes:

- los polietilenos, especialmente los polietilenos de baja densidad (LDPE) de alta densidad (HDPE) y lineales de baja densidad (LLDPE), así como los polietilenos obtenidos con la ayuda de un catalizador de tipo metaloceno o más generalmente de un catalizador llamado “de monositio”;
- los polipropilenos, especialmente los polipropilenos iso- y sindiotácticos;
- los polibutenos (obtenidos a partir de 1-buteno);
- los poli-(3-metilbutenos) y poli-(4-metilpentenos).

La mezcla maestra es particularmente interesante para los polietilenos de alta masa molecular y/o que presentan una distribución estrecha de masas moleculares (típicamente tal que el índice de polimolecularidad sea inferior a 3, más bien inferior a 2,5 y aún mejor inferior a 2,2).

Es particularmente útil para la extrusión de una poliolefina, especialmente un polietileno, en forma de película.

La proporción de mezcla maestra para introducir en la poliolefina para extruir (D) es ventajosamente tal que la cantidad de (A) + (B) con relación a (D) sea del orden de 100 ppm a 3.000 ppm.

[Ejemplos]

En los ejemplos siguientes, todos los ensayos de extrusión de película se han realizado a 8 kg/hora. En los ejemplos siguientes, el polímero fundido (D) que sirve de base para este estudio es una mezcla de 70 % en masa del polietileno INNOVEX LL0209AA y 30 % en masa del polietileno LACQTENE 1003FE23. Esta mezcla se denomina

mezcla (D).

INNOVEX LL0209AA designa un polietileno lineal de baja densidad de tipo de MFI 0,9 g/10 min a 190 ºC, 2,16 kg vendido por BP Chemicals.

LACQTENE 1003FE23 designa un polietileno de baja densidad de MFI (abreviatura de Melt Flow Index o índice de fluidez) 0,3 g/10 min a 190 ºC, 2,16 kg vendido por TOTAL PETROCHEMICALS (anteriormente vendido por ATOFINA).

KYNARFLEX®2821: PVDF copolimérico termoplástico de VF2-HFP en forma de polvo fabricado por ARKEMA (anteriormente por ATOFINA) de MVI (Melt Volume Index o índice de fluidez volumétrica) 1,5 cm^3/10 minutos a una carga de 5 kg a 230 ºC.

Ejemplo 1 (según la invención):

Se prepara en una extrusora de doble husillo de tipo Haake 2 una mezcla de 45 % en masa de polvo de PEG (POLYGLYKOL® 10 000) de la compañía CLARIANT de masa molar 10.000 g/mol con un 55 % en masa de polvo de PVDF co HFP (KYNAR FLEX 2821, temperatura de fusión hacia 190 ºC) de la compañía ARKEMA. Se realiza este mezclado a 90 ºC. Se extrae la varilla obtenida sobre una banda continua y se granula. Se incorpora a continuación este producto por extrusión de un husillo a un valor de un 5 % en masa a un polietileno lineal de baja densidad de tipo INNOVEX LL0209AA, de MFI 0,9 g/10 min a 190 ºC, 2,16 kg. Esta mezcla maestra (MM), que se presenta en forma de gránulos, se ensaya a continuación como agente auxiliar de procesamiento siguiendo el protocolo descrito más adelante:

Extrusión a 190 ºC de la mezcla (D) sobre una línea de extrusión por soplado de tubo de la compañía COLLIN de diámetro de husillo de 30 mm, L/D= 25, con una hilera de 50,5 mm de diámetro y 0,8 mm de entrehierro. Con esta extrusión, aparece instantáneamente el defecto de “fractura de fusión”. Después de 15 minutos de extrusión, se introduce la mezcla maestra MM previamente descrita a un valor de un 1 % en masa. El defecto desparece totalmente al cabo de 90 minutos después de la introducción de la mezcla maestra MM.

Ejemplo 2 (según la invención):

Se prepara en una máquina de compactación una mezcla de 45 % en masa de polvo de PEG (POLYGLYKOL® 10 000) de la compañía CLARIANT de masa molar 10.000 g/mol con 55 % en masa de un polvo de PVDF co HFP (KYNAR FLEX 2821) de la compañía ARKEMA. Se realiza este mezclado a 20 ºC. Se incorporan a continuación los gránulos obtenidos por extrusión de un husillo a un valor de un 5 % en masa a un polietileno lineal de baja densidad de tipo INNOVEX LL0209AA, de MFI 0,9 g/10 min a 190 ºC, 2,16 kg. Esta mezcla maestra (MM), que se presenta en forma de gránulos, se ensaya a continuación como agente auxiliar de procesamiento siguiendo el protocolo descrito más adelante:

Extrusión a 190 ºC de la mezcla (D) sobre una línea de extrusión por soplado de tubo de la compañía COLLIN de diámetro de husillo 30 mm, L/D= 25, con una hilera de 50,5 mm de diámetro de 0,8 mm de entrehierro. Con esta extrusión, aparece instantáneamente el defecto de “fractura de fusión”. Después de 15 minutos de extrusión, se introduce la mezcla MM descrita previamente a un valor de un 1 % en masa. 90 minutos después de la introducción de la mezcla maestra, queda un defecto residual sobre una pequeña superficie de la película producida.

Ejemplo 3 (comparativo):

Se prepara una mezcla en seco de 45 % en masa de polvo de PEG (POLYGLYKOL® 10 000) de la compañía CLARIANT de masa molar 10.000 g/mol con 55 % en masa de un polvo de PVDF co HFP (KYNARFLEX 2821) de la compañía ARKEMA. Se realiza este mezclado a 20 ºC. Se incorpora a continuación este producto por extrusión a un valor de un 5 % en masa a un polietileno lineal de baja densidad de tipo INNOVEX LL0209AA, de MFI 0,9 g/10 min a 190 ºC. 2,16 kg. Esta mezcla maestra (MM), que se presenta en forma de gránulos, se ensaya a continuación como agente auxiliar de procesamiento siguiendo el protocolo descrito más adelante:

Extrusión a 190 ºC de la mezcla (D) sobre una línea de extrusión por soplado de tubo de la compañía COLLIN de diámetro de husillo 30 mm, L/D= 25, con una hilera de 50,5 mm de diámetro de 0,8 mm de entrehierro. Con esta extrusión, aparece instantáneamente el defecto de “fractura de fusión”. Después de 15 minutos de extrusión, se introduce la mezcla MM descrita previamente a un valor de un 1 % en masa. El defecto persiste en una parte importante de la película producida 90 minutos después de la introducción de la mezcla maestra.

Ejemplo 4 (comparativo):

Extrusión a 190 ºC de la mezcla (D) sobre una línea de extrusión por soplado de tubo de la compañía COLLIN de diámetro de husillo 30 mm, L/D= 25, con una hilera de 50,5 mm de diámetro de 0,8 mm de entrehierro. Con esta extrusión, aparece instantáneamente el defecto de “fractura de fusión”. Después de 120 minutos de extrusión, el defecto persiste sobre la totalidad de la película producida y se detiene el experimento.

Ejemplo 5 (según la invención):

Se prepara en una máquina de compactación una mezcla de 45 % en masa de PEG (POLYGLYKOL® 10000) de la compañía CLARIANT de masa molar 8000 g/mol con 55 % en masa de un polvo de PVDF co HFP (KYNAR FLEX 2821) de la compañía ARKEMA. Se realiza este mezclado a 20 ºC. Se incorporan a continuación los gránulos obtenidos por extrusión de un husillo a un valor de un 2 % en masa a un polietileno de metaloceno M1 de densidad 0,927. Se ensaya a continuación esta mezcla maestra (MM), que se presenta en forma de gránulos, como agente auxiliar de procesamiento siguiendo el protocolo descrito más adelante:

Extrusión a 190 ºC del polietileno de metaloceno M1 sobre una línea de extrusión de la compañía COLLIN de diámetro de husillo 30 mm, L/D= 25, con una hilera plana de 50 mm de ancho y 0,5 mm de entrehierro. Con esta extrusión, aparece instantáneamente el defecto “fractura de fusión”. Después de 15 minutos de extrusión, se introduce la mezcla MM previamente descrita a un valor de un 1 % en masa. El defecto desaparece al cabo de 60 minutos después de la introducción de la mezcla MM.

Ejemplo 6 (comparativo):

Se prepara mediante mezclado simple en seco una mezcla de 45 % en masa de PEG (POLYGLYKOL® 10000) de la compañía CLARIANT de masa molar 8000 g/mol con 55 % en masa de un polvo de PVDF co HFP (KYNARFLEX 2821) de la compañía ARKEMA. Se realiza este mezclado a 20 ºC. Se incorpora a continuación el polvo obtenido por extrusión de un husillo a un valor de un 2 % en masa a un polietileno de metaloceno M1. Esta mezcla maestra (MM), que se presenta en forma de gránulos, se ensaya a continuación como agente auxiliar de procesamiento siguiendo el protocolo descrito más adelante:

Extrusión a 190 ºC del polietileno de metaloceno M1 sobre una línea de extrusión de la compañía COLLIN de diámetro de husillo 30 mm, de L/D= 25, con una hilera plana de 50 mm de ancho y 0,5 mm de entrehierro. Con esta extrusión, aparece instantáneamente el defecto “fractura de fusión”. Después de 15 minutos de extrusión, se introduce la mezcla MM previamente descrita a un valor de un 1 % en masa. El defecto persiste sobre una gran parte de la muestra 60 minutos después de la introducción de la mezcla MM.

Ejemplo 7 (comparativo):

Extrusión a 190 ºC del polietileno de metaloceno M1 sobre una línea de extrusión de la compañía COLLIN de diámetro de husillo 30 mm, de L/D= 25, con una hilera plana de 50 mm de ancho y 0,5 mm de entrehierro. Con esta extrusión, aparece instantáneamente el defecto “fractura de fusión”. Después de 90 minutos de extrusión, el defecto persiste sobre la totalidad de la muestra.

Ejemplo 8 (según la invención):

Se prepara en un Supercompoundeur de tipo ZSK40 una mezcla de 45 % en masa de polvo de PEG (POLYGLYKOL® 8000 PF) de la compañía CLARIANT de masa molar 8.000 g/mol con 55 % en masa de un polvo de PVDF co HFP (KYNAR FLEX 2821) de la compañía ARKEMA. Se realiza este mezclado a 65 ºC. Se extrae la varilla obtenida sobre una banda continua y se granula. Se incorpora este producto a continuación por extrusión de un husillo a un valor de un 5 % en masa a un polietileno lineal de baja densidad de tipo INNOVEX LL0209AA, de MFI 0,9 g/10 min a 190 ºC, 2,16 kg. Esta mezcla maestra (MM), que se presenta en forma de gránulos, se ensaya a continuación como agente auxiliar de procesamiento siguiendo el protocolo descrito más adelante:

Extrusión a 190 ºC de la mezcla (D) sobre una línea de extrusión de soplado de tubo de la compañía COLLIN de diámetro de husillo 30 mm, de L/D= 25, con una hilera de 50,5 mm de diámetro y de 0,8 mm de entrehierro. Con esta extrusión, aparece instantáneamente el defecto “fractura de fusión”. Después de 15 minutos de extrusión, se introduce la mezcla MM descrita previamente a un valor de un 1 % en masa. El defecto desaparece totalmente al cabo de 60 minutos después de la introducción de la mezcla MM.

Ejemplo 9 (según la invención):

Se prepara en una máquina de compactación una mezcla de 45 % en masa de polvo de PEG (POLYGLYKOL® 8 000 PF) de la compañía CLARIANT de masa molar 8.000 g/mol con 55 % en masa de un polvo de PVDF co HFP (KYNAR FLEX 2821) de la compañía ARKEMA. Se realiza esta mezcla a 20 ºC. Se incorporan a continuación los gránulos obtenidos por extrusión de un husillo a un valor de un 5 % en masa en un polietileno lineal de baja densidad de tipo INNOVEX LL0209AA, de MFI 0,9 g/10 min a 190 ºC, 2,16 kg. Esta mezcla maestra (MM), que se presenta en forma de gránulos, se ensaya a continuación como agente auxiliar de procesamiento siguiendo el protocolo descrito más adelante:

Extrusión a 190 ºC de la mezcla (D) sobre una línea de extrusión por soplado de tubo de la compañía COLLIN de diámetro de husillo 30 mm, de L/D= 25, con una hilera de 50,5 mm de diámetro y 0,8 mm de entrehierro. Con esta extrusión, aparece instantáneamente el defecto de “fractura de fusión”. Después de 15 minutos de extrusión, se introduce la mezcla MM descrita previamente a un valor de un 1 % en masa. El defecto desaparece totalmente al cabo de 60 minutos después de la introducción de la mezcla MM.

Ejemplo 10 (según la invención):

Se tritura en frío a continuación la mezcla producida en las condiciones del ejemplo 8.

Se incorpora a continuación este polvo por extrusión de un husillo a un valor de un 5 % en masa a un polietileno lineal de baja densidad de tipo INNOVEX LL0209AA, de MFI 0,9 g/10 min a 190 ºC, 2,16 kg. Esta mezcla maestra (MM), que se presenta en forma de gránulos, se ensaya a continuación como agente auxiliar de procesamiento siguiendo el protocolo descrito más adelante:

Extrusión a 190 ºC de la mezcla (D) sobre una línea de extrusión por soplado de tubo de la compañía COLLIN de diámetro de husillo 30 mm, de L/D= 25, con una hilera de 50,5 mm de diámetro y 0,8 mm de entrehierro. Con esta extrusión, aparece instantáneamente el defecto de “fractura de fusión”. Después de 15 minutos de extrusión, se introduce la mezcla MM descrita previamente a un valor de un 1 % en masa. El defecto desaparece totalmente al cabo de 60 minutos después de la introducción de la mezcla MM.

Ejemplo 11 (según la invención):

Se tritura en frío a continuación la mezcla producida en las condiciones del ejemplo 9 en forma de gránulos.

Se incorpora a continuación este polvo por extrusión de un husillo a un valor de un 5 % en masa a un polietileno lineal de baja densidad de tipo INNOVEX LL0209AA, de MFI 0,9 g/10 min a 190 ºC, 2,16 kg. Esta mezcla maestra (MM), que se presenta en forma de gránulos, se ensaya a continuación como agente auxiliar de procesamiento siguiendo el protocolo descrito más adelante:

Extrusión a 190 ºC de la mezcla (D) sobre una línea de extrusión por soplado de tubo de la compañía COLLIN de diámetro de husillo 30 mm, de L/D=25, con una hilera de 50,5 mm de diámetro y 0,8 mm de entrehierro. Con esta extrusión, aparece instantáneamente el defecto de “fractura de fusión”. Después de 15 minutos de extrusión, se introduce la mezcla MM descrita previamente a un valor de un 1 % en masa. El defecto desaparece totalmente al cabo de 60 minutos después de la introducción de la mezcla MM.

Ejemplo 12 (comparativo):

Se prepara una mezcla en seco de 45 % en masa de polvo de PEG (POLYGLYKOL® 8000PF) de la compañía CLARIANT de masa molar 8.000 g/mol con 55 % en masa un polvo de PVDF co HFP (KYNAR FLEX 2821) de la compañía ARKEMA. Se realiza esta mezcla a 20 ºC. Se incorpora a continuación este producto por extrusión a un valor de un 5 % en masa a un polietileno lineal de baja densidad de tipo INNOVEX LL0209AA, de MFI 0,9 g/10 min a 190 ºC, 2,16 kg. Esta mezcla maestra (MM), que se presenta en forma de gránulos, se ensaya a continuación como agente auxiliar de procesamiento siguiendo el protocolo descrito más adelante:

Extrusión a 190 ºC de la mezcla (D) sobre una línea de extrusión por soplado de tubo de la compañía COLLIN de diámetro de husillo 30 mm, de L/D= 25, con una hilera de 50,5 mm de diámetro y 0,8 mm de entrehierro. Con esta extrusión, aparece instantáneamente el defecto “fractura de fusión”. Después de 15 minutos de extrusión, se introduce la mezcla MM descrita previamente a un valor de un 1 % en masa. El defecto persiste en una parte importante de la película producida 60 min después de la introducción de la mezcla maestra.

Ejemplo 13 (comparativo):

Extrusión 190 ºC de la mezcla (D) sobre una línea de extrusión por soplado de tubo de la compañía COLLIN de diámetro de husillo 30 mm, de L/D= 25, con una hilera de 50,5 mm de diámetro y 0,8 mm de entrehierro. Con esta extrusión, aparece instantáneamente el defecto “fractura de fusión”. Después de 120 minutos de extrusión, el defecto persiste en la totalidad de la película producida y se detiene el experimento.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla maestra que comprende en peso:

- de 1 a 50 % de una mezcla de al menos un polímero fluorado (A) y al menos un agente de interfase (B), siendo dicho polímero fluorado poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) homopolimérico o copolimérico y conteniendo, en peso, al menos un 50 % de VDF,

- de 99 a 50 % de una poliolefina (C),

tal que los dos constituyentes (A) y (B) se hayan mezclado primero de forma íntima, es decir, por un medio elegido entre compactación en una prensa calentada, inyección en un molde calentado, extrusión o amasado a una temperatura tal que el agente de interfase (B) esté en estado fundido en su masa o en su superficie y el polímero fluorado (A) esté en estado sólido, en forma de un polvo, y se mezclen a continuación después con la poliolefina (C), realizándose el mezclado de (A) y (B) a entre 20 y 100 ºC.

2. Mezcla según la reivindicación 1, en la que el PVDF contiene, en peso, al menos un 75 % de VDF.

3. Mezcla según la reivindicación 2, en la que el PVDF contiene, en peso, al menos un 85 % de VDF.

4. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el comonómero es HFP.

5. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente de interfase (B) es polioxietilenglicol.

6. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la proporción de (A) y (B) es de 1 a 30 % para respectivamente 99 a 70 % de (C).

7. Mezcla según la reivindicación 6, en la que la proporción de (A) y (B) es de 1 a 10 % para respectivamente 99 a 90 % de (C).

8. Mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las proporciones respectivas de (A) y (B) en peso son tales que (A)/(B) está comprendida entre 10/90 y 90/10.

9. Mezcla según la reivindicación 6, en la que las proporciones respectivas de (A) y (B) en peso son tales que (A)/(B) está comprendida entre 30/70 y 70/30.

10. Mezcla según la reivindicación 9, en la que las proporciones respectivas de (A) y (B) en peso son tales que (A)/(B) está comprendida entre 40/60 y 60/40.

11. Uso de la mezcla maestra de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes como auxiliar de procesamiento para extruir una poliolefina (D).

12. Uso de la mezcla maestra según la reivindicación 11, en la que la poliolefina (D) se extruye en forma de película.

13. Uso según una de las reivindicaciones 11 o 12, en el que la proporción de mezcla maestra para introducir en la poliolefina para extruir (D) es tal que la cantidad de (A)+(B) con relación a (D) sea de 100 ppm a 3.000 ppm.

14. Procedimiento de preparación de la mezcla maestra según una de las reivindicaciones 1 a 10, que consta de las etapas siguientes:

1) se mezclan al menos dicho polímero fluorado (A) y al menos dicho agente de interfase (B) de forma íntima, es decir, por un medio elegido entre compactación en una prensa calentada, inyección en un molde calentado, extrusión y amasado, a una temperatura tal que el agente de interfase (B) esté en estado fundido en su masa o su superficie y el polímero fluorado (A) esté en estado sólido, en forma de un polvo, estando comprendida esta temperatura entre 20 y 100 ºC;

2) se incorpora a continuación la mezcla obtenida en la etapa 1) a una poliolefina C) mediante una herramienta de mezclado elegida entre extrusoras y amasadoras para formar la mezcla maestra en forma de gránulos;

3) eventualmente, se vuelven a triturar los gránulos de la mezcla maestra de la etapa 2 para obtener un polvo de mezcla maestra.