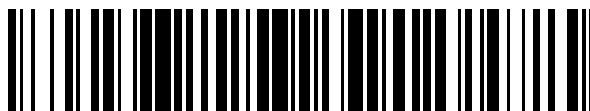


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 760 541**

51 Int. Cl.:

B29C 48/94 (2009.01)

C08L 23/02 (2006.01)

C08L 27/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2016** **PCT/FR2016/053151**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.06.2017** **WO17093665**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2016** **E 16815619 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019** **EP 3383616**

54 Título: **Agente de extrusión para poliolefinas**

30 Prioridad:

02.12.2015 FR 1561724

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

14.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DEVISME, SAMUEL;
BEAUME, FRANÇOIS y
LUCE, LUDOVIC

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 760 541 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

Agente de extrusión para poliolefinas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un agente de extrusión para la fabricación de productos extruidos a base de poliolefinas, así como a la utilización de este agente de extrusión en un proceso de extrusión.

Técnica anterior

10 Las poliolefinas tales como polietileno son útiles para la fabricación de diversos objetos por extrusión. Pueden utilizarse con o sin cargas, según las aplicaciones. Se sabe cómo utilizar los agentes de extrusión (en inglés: *"polymer processing aids (adyuvantes de procesamiento de polímeros)"*) para mejorar las propiedades de los productos extruidos.

15 Un problema particular que se encuentra, en particular durante la fabricación de hojas, tubos, películas o tiras a partir de poliolefinas cargadas, es la aparición de depósitos a la salida de la hilera de extrusión. Estos depósitos (en inglés: *"die build-up, acumulación en el troquel"*) pueden crear defectos en la superficie y alterar las propiedades mecánicas de los productos extruidos. Se trata de defectos específicos que son distintos de otros defectos de la superficie que son susceptibles de aparecer independientemente de cualquier depósito a la salida de la hilera, tales como, por ejemplo, defectos relacionados con una irregularidad del flujo.

La empresa 3M comercializa agentes de extrusión de la gama Dynamar™, que en particular están destinados a reducir los depósitos a la salida de la hilera durante la extrusión de películas de polietileno. Estos agentes de extrusión comprenden polímeros fluorados que son fluoroelastómeros de viscosidad elevada.

20 El documento EP 1616907 describe una mezcla madre que comprende un polímero fluorado, una poliolefina y un agente de interfaz y su utilización como agente de extrusión. El problema de los depósitos a la salida de la hilera durante la extrusión de una poliolefina cargada no se aborda específicamente en este documento.

25 El documento WO 2007/080338 describe la utilización de un polifluoruro de vinilideno hidrogenado mezclado con un agente de interfaz y eventualmente una poliolefina, como agente de extrusión para resina termoplástica. El agente de extrusión tiene como objetivo reducir ciertos defectos de la superficie. El problema de los depósitos a la salida de la hilera durante la extrusión de una poliolefina cargada no se aborda específicamente en este documento.

30 Los documentos WO 02/066544, WO 03/040232, WO 2005/019334, WO 2010/135018 y US 2011/0172338 describen igualmente diversos agentes de extrusión a base de polímeros fluorados. Estos agentes de extrusión son de viscosidad elevada y/o no tienen por objeto la resolución del problema presentado por los depósitos a la salida de la hilera durante la extrusión de una poliolefina cargada.

Arkema Inc.: "KYNAR FLEX PPA" de 1 de marzo de 2012 describe la utilización de un copolímero de VDF/HFP, Kynar Flex 5300, como agente de extrusión para poliolefinas cargadas para reducir la presión en la hilera y la formación de depósitos a la salida de la hilera. El Kynar Flex 5300 tiene una viscosidad en estado fundido a 232°C y una tasa de cizalladura de 100 s⁻¹ de entre 17 y 20 kP.

35 El documento FR 2892421 describe la utilización de Kynar Flex 2821, un copolímero de VDF y HFP con una viscosidad de 16 kP o de Kynar Flex 3121 (viscosidad de 23 kP) para la extrusión de un polietileno de baja densidad. D2 describe la utilización de estos copolímeros para reducir los depósitos a la salida de la hilera en la extrusión de poliolefinas cargadas. El contenido de carga de las composiciones estudiadas es muy bajo, con un máximo de 1,6% en peso de carga mineral.

40 Existe pues una necesidad real de disponer de un agente de extrusión que permita reducir los depósitos a la salida de la hilera (*"die build-up, acumulación en el troquel"*) durante la extrusión de poliolefinas cargadas.

Compendio de la invención

La invención se refiere, en primer lugar, a la utilización de una composición como agente de extrusión para la fabricación de un producto extruido, en la que:

- 45
- el producto extruido comprende una poliolefina, así como cargas en un contenido superior o igual a 15% en peso;
 - la composición utilizada comprende un polímero fluorado que presenta una viscosidad inferior o igual a 15 kP a una temperatura de 232°C y a una tasa de cizalladura de 100 s⁻¹.

Según un modo de realización, el polímero fluorado presenta una viscosidad inferior o igual a 10 kP, preferiblemente inferior o igual a 5 kP, a una temperatura de 232°C y a una tasa de cizalladura de 100 s⁻¹.

- Según un modo de realización, el polímero fluorado es un polímero que comprende unidades derivadas de fluoruro de vinilideno, y preferiblemente se selecciona del homopolímero y los copolímeros de polifluoruro de vinilideno que comprenden unidades de fluoruro de vinilideno y unidades derivadas de al menos otro comonómero seleccionado de clorotrifluoroetileno, hexafluoropropileno, trifluoroetileno, tetrafluoroetileno y etileno; y de manera más particularmente preferida, los copolímeros contienen al menos 75% en peso de unidades derivadas de fluoruro de vinilideno, y de manera aún más preferida al menos 80% en peso de unidades derivadas de fluoruro de vinilideno.
- Según un modo de realización, el producto extruido comprende un contenido de carga de 20 a 70% en peso, preferiblemente de 30 a 55% en peso.
- Según un modo de realización, las cargas se seleccionan de sílice, alúmina, zeolita, óxido de titanio, carbonato de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrotalcita, talco, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de calcio, tierra de diatomeas, negro de carbono, pigmentos minerales y mezclas de los mismos.
- Según un modo de realización, la composición utilizada está desprovista de agentes sinérgicos.
- Según un modo de realización, la composición utilizada es una mezcla madre que comprende el polímero fluorado mezclado con una poliolefina, preferiblemente con la poliolefina del producto extruido, siendo la proporción ponderal de polímero fluorado en la mezcla madre preferiblemente de 1 a 40%, aun preferiblemente de 2 a 20%, de manera más particularmente preferida de 3 a 10%.
- Según un modo de realización, la composición utilizada es una mezcla-madre que comprende el polímero fluorado mezclado con cargas y una poliolefina. La tasa másica de cargas está comprendida preferiblemente entre 20 y 80%, preferiblemente entre 30 y 60%.
- Según un modo de realización, la utilización de la invención es para la fabricación de películas, hojas, tubos o tiras.
- La invención se refiere igualmente a un proceso de extrusión de una poliolefina a la que se han añadido cargas, en presencia de un agente de extrusión, que permite obtener un producto extruido, en el que el agente de extrusión comprende un polímero fluorado que presenta una viscosidad inferior o igual a 15 kP a una temperatura de 232°C y a una tasa de cizalladura de 100 s⁻¹, y en el que el producto extruido comprende un contenido de cargas superior o igual al 15% en peso.
- Según un modo de realización, el polímero fluorado es como se ha descrito anteriormente.
- Según un modo de realización, las cargas son tal como se ha descrito anteriormente y/o están presentes en el producto extruido en el contenido descrito anteriormente.
- Según un modo de realización, el agente de extrusión es una composición tal como la descrita anteriormente.
- Según un modo de realización, el agente de extrusión se utiliza en una cantidad tal que el contenido ponderal de polímero fluorado en el producto extruido es de 0,01 a 1%, preferiblemente de 0,02 a 0,5%, y de manera más particularmente preferida de 0,02 a 0,15%.
- Según un modo de realización, el producto extruido es una película, una hoja, un tubo o una tira.
- La presente invención permite superar los inconvenientes del estado de la técnica. Proporciona más particularmente agentes de extrusión que permiten reducir los depósitos a la salida de la hilera ("*die build-up*", *acumulación en el troquel*") durante la extrusión de poliolefinas cargadas.
- Esto se logra mediante el uso de un polímero fluorado, en particular un polifluoruro de vinilideno (PVDF) o derivado, de baja viscosidad.
- El agente de extrusión de la invención permite igualmente mejorar los otros aspectos de los procesos de extrusión: disminución de la presión y mejora del estado de la superficie.
- Según un modo de realización preferido de la invención, el agente de extrusión está desprovisto de cualquier agente de interfaz. Se ha descubierto de manera sorprendente que la ausencia de agente de interfaz, en el contexto particular al que pertenece la invención, mejora los parámetros de la extrusión.

Descripción de los modos de realización de la invención

- La invención se describe ahora más en detalle y de manera no limitativa en la descripción que sigue.
- El agente de extrusión según la invención comprende un polímero fluorado, o fluoropolímero, es decir, un polímero que comprende sustituyentes flúor.
- Preferiblemente, se trata de un homopolímero de PVDF o de un copolímero derivado de PVDF. Tales copolímeros se obtienen por copolimerización de fluoruro de vinilideno (VDF) con al menos otro comonómero que se selecciona

ventajosamente de clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropileno (HFP), trifluoroetileno (TrFE), tetrafluoroetileno (TFE) y etileno.

Pueden utilizarse eventualmente varios comonómeros.

- 5 Ventajosamente, dicho copolímero contiene al menos 75% en peso de unidades derivadas del comonómero de VDF, preferiblemente al menos 80%, incluso al menos 85%.

Ventajosamente, el polímero fluorado del agente de extrusión de la invención es un polímero termoplástico (a diferencia de un fluoroelastómero). Los polímeros fluorados que contienen una proporción elevada de unidades derivadas del comonómero VDF tienen tendencia a ser termoplásticos.

- 10 Por "*termoplástico*" se entiende aquí un polímero no elastomérico. Un polímero elastomérico se define como que es un polímero que puede estirarse, a temperatura ambiente, dos veces su longitud inicial y que, después de la relajación de las tensiones, vuelve rápidamente a su longitud inicial, aproximadamente en un 10%, como indica ASTM en la *Publicación Técnica Especial* n.º 184.

La invención prevé que el polímero fluorado según la invención presente una viscosidad inferior o igual a 15 kP.

- 15 La viscosidad se mide a 232°C, a una tasa de cizalladura de 100 s⁻¹ con ayuda de un reómetro capilar o un reómetro de placas paralelas, según la norma ASTM D3825 (dando los dos métodos resultados similares; en el caso de una hipotética discordancia, es el método del reómetro capilar el que sería seleccionado).

Según modos de realización particulares, el polímero fluorado utilizado en la invención presenta una viscosidad inferior o igual a 14 kP, o a 13 kP, o a 12 kP, o a 11 kP, o a 10 kP, o a 9 kP, o a 8 kP, o a 7 kP, o a 6 kP, o a 5 kP, o a 4 kP, o a 3 kP, o a 2 kP, o a 1 kP, o a 0,5 kP.

- 20 El polímero fluorado utilizado en la invención se puede obtener por métodos de polimerización conocidos como polimerización en disolución, en emulsión o en suspensión. Según un modo de realización, se prepara por un proceso de polimerización en emulsión en ausencia de agente tensioactivo fluorado.

- 25 El polímero fluorado utilizado en la invención presenta preferiblemente una masa molecular en número que va de 5 kDa a 200 kDa, preferiblemente de 10 kDa a 120 kDa, según se mide por cromatografía de exclusión estérica en DMF/LiBr 0,003 M con polimetacrilato de metilo como patrón de calibrado.

Un polímero fluorado de este tipo de baja masa molecular puede obtenerse, en particular, utilizando una elevada tasa de uno o varios agentes de transferencia de cadena durante el proceso de polimerización. Según un modo de realización, los agentes de transferencia de cadena adaptados a este objetivo se seleccionan de:

- hidrocarburos de cadena corta, tales como etano y propano,
- 30 - ésteres, tales como acetato de etilo y maleato de dietilo,
- alcoholes, carbonatos, cetonas,
- halocarburos e hidrohalocarburos tales como clorocarburos, hidrocloreocarburos, clorofluorocarburos e hidrocloreofluorocarburos,
- disolventes orgánicos, cuando se añaden a una reacción de polimerización en emulsión o en suspensión.

- 35 Otros factores que favorecen la obtención de polímeros de bajo peso molecular son realizar la reacción de polimerización a temperaturas elevadas o incluso el empleo de elevadas tasas de iniciador.

- 40 El polímero fluorado utilizado en la invención, aunque se trata de un copolímero, puede ser homogéneo o heterogéneo, y preferiblemente es homogéneo. Un polímero homogéneo presenta una estructura de cadenas uniforme, no variando el reparto estadístico de los comonómeros entre las cadenas de polímeros. En un polímero heterogéneo, las cadenas de polímeros presentan una distribución de contenido medio en comonómeros de tipo multimodal o extendido, comprendiendo pues cadenas de polímeros ricas en un comonómero y cadenas de polímeros pobres en dicho comonómero. En el documento WO 2007/080338 figura un ejemplo de PVDF heterogéneo.

- 45 Un copolímero homogéneo puede prepararse por un proceso en una sola etapa, en el que los comonómeros se inyectan progresivamente conservando una razón másica constante entre ellos. El agente de extrusión según la invención puede comprender opcionalmente uno o varios aditivos mezclados con el polímero fluorado. Los aditivos pueden seleccionarse, en particular, de antioxidantes y, más particularmente, antioxidantes primarios de tipo fenólico o fenólico saturado, y/o antioxidantes secundarios seleccionados de compuestos fosforados (fosfonitos y/o fosfitos).

Según un modo de realización, el agente de extrusión de la invención puede comprender igualmente un agente de interfaz.

Según otro modo de realización, que es preferido, el agente de extrusión de la invención está desprovisto de agente de interfaz.

Por "*agentes de interfaz*" o sinergista, se entiende un agente tensioactivo que es un oligómero o un polímero termoplástico que se encuentra en estado líquido o fundido a la temperatura de extrusión, y que posee una viscosidad en estado fundido que es inferior a la del polímero que se va a extruir y de los aditivos utilizados.

A modo de ejemplo del agente de interfaz, se pueden citar siliconas, copolímeros de silicona-poliésteres, poliésteres alifáticos, poliésteres aromáticos tales como, por ejemplo, diisobutil éster de ácido ftálico, poliésteres tales como, por ejemplo, poliésteres polioles y poli(óxido de alquileo), óxidos de amina tales como, por ejemplo, óxido de octildimetil amina, ácidos carboxílicos tales como, por ejemplo, ácido hidroxi-butanodioico, ésteres de ácido graso.

A modo de ejemplo de poliéster alifático, se pueden citar el ácido poliláctico y las policaprolactonas.

El agente de interfaz puede ser, en particular, un poliéster preferiblemente seleccionado de oligómeros o de polímeros que tienen unidades óxido de alquileo (por ejemplo óxido de etileno o de propileno). Se puede citar, a modo de ejemplo, el poli(oxietilenglicol) denominado comúnmente polietilenglicol (PEG), ventajosamente con una masa molecular media en número Mn comprendida entre 400 y 15000 g/mol y a una temperatura de fusión comprendida entre 50 y 80°C.

Asimismo, según un modo de realización preferido, el agente de extrusión de la invención está desprovisto de polietilenglicol y ventajosamente de cualquier otro agente de interfaz citado anteriormente.

El agente de extrusión de la invención está destinado a ser utilizado para la extrusión de un material a base de poliolefina que contiene cargas.

La poliolefina se puede seleccionar, en particular, de:

- un polietileno, en particular un polietileno de baja densidad (LDPE), de alta densidad (HDPE), de baja densidad lineal (LLDPE), de densidad muy alta (UHDPE);
- un polipropileno, en particular un polipropileno isotáctico o sindiotáctico;
- un polibuteno (obtenido a partir de 1-buteno);
- un poli(3-metil buteno);
- un poli(4-metil penteno).

Es posible igualmente utilizar una mezcla de varias poliolefinas.

Las cargas pueden ser cargas orgánicas y/o cargas minerales, preferiblemente cargas minerales.

A modo de cargas minerales se puede utilizar, en particular, sílice, alúmina, zeolita, óxido de titanio, carbonato (por ejemplo de calcio, de sodio, de potasio), hidrotalcita, talco, óxido de zinc, óxido de magnesio o calcio, tierras diatomeas, negro de carbono y/o pigmentos minerales.

A modo de carga orgánica, se puede utilizar, en particular, un pigmento orgánico, un antioxidante, un absorbedor de UV, una amina fotoestabilizadora con impedimentos estéricos (HALS), un agente antideslizante, un agente anti-bloqueo, un agente anti-empañamiento o un agente anti-transpirante.

En la invención, las cargas se utilizan a un contenido superior o igual a 15% en peso con respecto a la composición extruida total (poliolefina, cargas, agente de extrusión, aditivos complementarios eventuales) o, de manera equivalente, a un contenido superior o igual a 15% en peso con respecto al producto extruido.

Según ciertos modos de realización particulares, este contenido ponderal de cargas puede ser: de 15 a 20%; o de 20 a 25%; o de 25 a 30%; o de 30 a 35%; o de 35 a 40%; o de 40 a 45%; o de 45 a 50%; o de 50 a 55%; o de 55 a 60%; o de 60 a 65%; o de 65 a 70%.

Según un primer modo de realización, el agente de extrusión puede consistir o consistir esencialmente en el polímero fluorado descrito anteriormente. Opcionalmente, puede comprender además uno o varios aditivos.

Según un segundo modo de realización, el agente de extrusión puede ser una mezcla madre que comprende el polímero fluorado descrito anteriormente así como una parte de la poliolefina antes de ser extruida (y opcionalmente uno o varios aditivos). En este caso, la proporción ponderal de polímero fluorado en el agente de extrusión puede variar de manera aún más preferida de 1 a 50%, de manera todavía más preferida de 1 a 25%, de manera todavía más preferida de 1 a 15%, y más preferiblemente de 2 a 10% y más particularmente de 3 a 7%. Preferiblemente en este modo de realización, el agente de extrusión consiste o consiste esencialmente en una mezcla de polímero fluorado y de poliolefina.

Según un tercer modo de realización, el agente de extrusión consiste o consiste esencialmente en una mezcla de polímero fluorado, poliolefina y cargas (tal como las descritas anteriormente). Opcionalmente, puede comprender además uno o varios aditivos. La razón ponderal del contenido de cargas con respecto a la suma de los contenidos de poliolefina, cargas y polímero fluorado está comprendida preferiblemente entre 30 y 80%, de manera más particularmente preferida entre 40 y 60%.

Cuando el agente de extrusión comprende otros constituyentes además del polímero fluorado, y en particular cuando se trata de una mezcla madre del segundo modo de realización o del tercer modo de realización descritos anteriormente, puede fabricarse por mezclado de diferentes constituyentes a una temperatura tal que al menos uno de los polímeros presentes esté en estado fundido (preferiblemente todos). La mezcla puede efectuarse, por ejemplo, por extrusión o amasado, prefiriéndose la extrusión con doble husillo (o co-amasado).

El agente de extrusión puede obtenerse, por ejemplo, en forma de gránulos. Puede obtenerse igualmente en forma de polvo, si procede, aplicando una etapa complementaria de molienda.

El agente de extrusión se combina con la poliolefina, las cargas y aditivos eventuales complementarios durante la etapa de extrusión.

La cantidad de agente de extrusión que se utiliza se ajusta de tal manera que el contenido ponderal de polímero fluorado en la mezcla total (o, de manera equivalente, en el producto extruido) es de 0,01 a 1%, preferiblemente de 0,02 a 0,5% y de manera más particularmente preferida de 0,02 a 0,15%.

La etapa de extrusión permite obtener diversos productos extruidos tal como películas, hojas, tubos o tiras.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

En los ejemplos, se utilizan los siguientes polímeros fluorados:

- Polímero A: copolímero de P(VDF-HFP) de la empresa Arkema, con una tasa ponderal de HFP de aproximadamente 18%, una temperatura de fusión de aproximadamente 130°C y una viscosidad de 0,4 kP;
- Polímero B: homopolímero de PVDF de la empresa Arkema, con una temperatura de fusión de aproximadamente 168°C, y una viscosidad de 3,5 kP;
- Polímero C: copolímero de P(VDF-HFP) heterofásico de la empresa Arkema, con una tasa ponderal de HFP de aproximadamente 10%, una temperatura de fusión de aproximadamente 166°C y una viscosidad de 11 kP;
- Polímero D: copolímero de P(VDF-HFP) heterofásico de la empresa Arkema, con una tasa ponderal de HFP de aproximadamente 10%, una temperatura de fusión de aproximadamente 166°C y una viscosidad de 24 kP;
- Polímero E: copolímero de P(VDF-HFP) de la empresa Arkema, con una tasa ponderal de HFP de aproximadamente 11%, una temperatura de fusión de aproximadamente 142°C y una viscosidad de 16 kP;
- Polímero F: copolímero Dynamar™ FX5911 de la empresa 3M, que tiene una viscosidad de 27 kP medida a 232°C, a una tasa de cizalladura de 100 s⁻¹ con ayuda de un reómetro capilar o de un reómetro de placas paralelas, según la norma ASTM D3825.

La poliolefina utilizada es un polietileno metaloceno que tiene un índice de fluidez de 15, tal como se mide según la norma ASTM D1238 (a 190°C y a 2,16 kg), suministrado por Ineos (calidad Eltex PF1315AA, sin aditivos).

A modo de cargas se utiliza carbonato de calcio (CaCO₃), suministrado por Omya (calidad Omyafilm 707 OG; granulometría: corte granulométrico (d₉₈%) = 6 µm, diámetro medio de partículas (d₅₀%) = 1,6 µm). Los diferentes compuestos se han obtenido mediante doble husillo co-rotatorio a 310 rpm, a una temperatura de 200°C y un caudal de 70 kg/h.

Se fabrican diferentes mezclas madre, en forma de granulados, mezclando 5% en peso de uno cualquiera de los polímeros A a E anteriores con 95% en peso de poliolefina. La fabricación de las mezclas madre se efectúa por extrusión con doble husillo co-rotatorio a 250 rpm con un caudal de 2,5 kg/h. Se utiliza un perfil plano a 190°C (con zona 1 a 160°).

Estas mezclas madre A a E se utilizan después como agentes de extrusión como se ha descrito anteriormente.

Ejemplo 1 – extrusión a una tasa de carga del 55%

En este ejemplo, se efectúan experimentos de extrusión a 200°C de poliolefina (descrita anteriormente) con 55% en peso de carga en una extrusora de la empresa Collin, que tiene un diámetro de husillo de 30 mm, una razón longitud/diámetro de 25, y una hilera capilar de 0,5 mm de diámetro y 10 mm de longitud.

Después de 15 minutos de extrusión, una de las diferentes mezclas madre descritas anteriormente se introduce por encima del 2% en masa, para obtener una dosificación de 1000 ppm de fluoropolímero en la composición final. El junco se corta entonces y la hilera se lava antes del inicio del análisis. El análisis consiste en extruir y seguir durante el transcurso del tiempo el volumen de depósito que se forma en la hilera, por análisis de la imagen realizada por una cámara de fotos.

5

Se implementa también un control sin mezcla madre (poliolefina cargada extruida sin agente de extrusión).

Los resultados se resumen en la tabla I a continuación:

Tabla I

Mezcla madre	Viscosidad del fluoropolímero (a 232°C y 100 s ⁻¹)	Volumen de depósito en la hilera después de 20 minutos de extrusión
B (invención)	3,5 kP	58 mm ³
C (invención)	11 kP	32 mm ³
D (comparativa)	24 kP	184 mm ³
E (comparativa)	16 kP	100 mm ³
F (comparativa)	27 kP	165 mm ³
Ninguna (control)	-	250 mm ³

- 10 Se constata que las mezclas madre que contienen fluoropolímeros de baja viscosidad (B y C) son las que permiten limitar mejor la aparición de depósitos en la hilera con respecto a la referencia y a los ensayos comparativos D, E y F.

Ejemplo 2 – extrusión a una tasa de carga del 30%

Este ejemplo se implementa de la misma manera que el anterior, suponiendo que la tasa ponderal de las cargas en la poliolefina se reduzca al 30%.

- 15 Los resultados se resumen en la tabla II a continuación:

Tabla II

Mezcla madre	Viscosidad del fluoropolímero (a 232°C y 100 s ⁻¹)	Volumen de depósito en la hilera después de 20 minutos de extrusión
A (invención)	0,4 kP	13 mm ³
B (invención)	3,5 kP	0,3 mm ³
D (comparativa)	24 kP	143 mm ³
E (comparativa)	16 kP	221 mm ³
F (comparativa)	27 kP	95 mm ³
Ninguna (control)	-	15 mm ³

Nuevamente, se constata que la utilización de la mezcla madre que contiene un fluoropolímero de baja viscosidad (A y B) permite limitar mejor la aparición de depósitos en la hilera para un PE cargado al 30% de carbonato de calcio. Los fluoropolímeros de viscosidad elevada (ensayos comparativos D, E y F) agravan el problema del depósito en la hilera con respecto al control sin agente de extrusión.

20

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una composición como agente de extrusión para la fabricación de un producto extruido, en donde;
 - el producto extruido comprende una poliolefina, así como cargas en un contenido superior o igual al 15% en peso;
 - la composición utilizada comprende un polímero fluorado que presenta una viscosidad inferior o igual a 15 kP a una temperatura de 232°C y a una tasa de cizalladura de 100 s⁻¹ medida con ayuda de un reómetro capilar según la norma ASTM D3825.
2. Utilización según la reivindicación 1, en donde el polímero fluorado presenta una viscosidad inferior o igual a 10 kP, preferiblemente inferior o igual a 5 kP, a una temperatura de 232°C y a una tasa de cizalladura de 100 s⁻¹.
3. Utilización según la reivindicación 1 o 2, en donde el polímero fluorado es un polímero que comprende unidades derivadas de fluoruro de vinilideno y preferiblemente se selecciona de homopolímero y copolímeros de polifluoruro de vinilideno que comprenden unidades de fluoruro de vinilideno y unidades derivadas de al menos otro comonómero seleccionado de clorotrifluoroetileno, hexafluoropropileno, trifluoroetileno, tetrafluoroetileno y etileno; en donde, de manera más particularmente preferida, los copolímeros contienen al menos 75% en peso de unidades derivadas de fluoruro de vinilideno y de manera aún más preferida al menos 80% en peso de unidades derivadas de fluoruro de vinilideno.
4. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el producto extruido comprende un contenido de cargas de 20 a 70% en peso, preferiblemente de 30 a 55% en peso.
5. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde las cargas se seleccionan de sílice, alúmina, zeolita, óxido de titanio, carbonato de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrotalcita, talco, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de calcio, tierras diatomeas, negro de carbono, pigmentos minerales y mezclas de los mismos.
6. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición utilizada está desprovista de agente sinérgico.
7. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la composición utilizada es una mezcla madre que comprende el polímero fluorado mezclado con una poliolefina, preferiblemente con la poliolefina del producto extruido, siendo la proporción ponderal de polímero fluorado en la mezcla madre preferiblemente de 1 a 50%, aun preferiblemente de 2 a 10%, de manera más particularmente preferida de 3 a 7%.
8. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la composición utilizada es una mezcla madre que comprende el polímero fluorado mezclado con cargas y una poliolefina, preferiblemente la poliolefina y las cargas del producto extruido, estando comprendida la tasa másica de cargas en la composición, preferiblemente, entre 30 y 80%, de manera más particularmente preferida entre 40 y 60%.
9. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 8, para la fabricación de películas, hojas, tubos o tiras.
10. Proceso de extrusión de una poliolefina a la que se han añadido cargas, en presencia de un agente de extrusión, que permite obtener un producto extruido, en donde el agente de extrusión comprende un polímero fluorado que presenta una viscosidad inferior o igual a 15 kP a una temperatura de 232°C y a una tasa de cizalladura de 100 s⁻¹ medida con ayuda de un reómetro capilar según la norma ASTM D3825, y en donde el producto extruido comprende un contenido de cargas superior o igual a 15% en peso.
11. Proceso según la reivindicación 10, en donde el polímero fluorado es tal como se describe en una de las reivindicaciones 2 o 3.
12. Proceso según la reivindicación 10 u 11, en donde las cargas son tal como se describe en la reivindicación 5 y/o están presentes en el producto extruido en el contenido descrito en la reivindicación 4.
13. Proceso según una de las reivindicaciones 10 a 12, en donde el agente de extrusión es una composición tal como se describe en una de las reivindicaciones 6 a 8.
14. Proceso según una de las reivindicaciones 10 a 13, en donde el agente de extrusión se utiliza en una cantidad tal que el contenido ponderal de polímero fluorado en el producto extruido es de 0,01 a 1%, preferiblemente de 0,02 a 0,5% y, de manera más particularmente preferida, de 0,02 a 0,15%.
15. Proceso según una de las reivindicaciones 10 a 14, en donde el producto extruido es una película, una hoja, un tubo o una tira.