



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 316 612**

⑤1 Int. Cl.:  
**C08L 27/16** (2006.01)  
**C08L 27/18** (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨6 Número de solicitud europea: **02769003 .1**  
⑨6 Fecha de presentación : **08.10.2002**  
⑨7 Número de publicación de la solicitud: **1456295**  
⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2004**

⑤4 Título: **Mezclas de fluoropolímeros extruibles.**

③0 Prioridad: **11.12.2001 US 15154**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2009**

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2009**

⑦3 Titular/es: **3M Innovative Properties Company**  
**3M Center, P.O. Box 33427**  
**St. Paul, Minnesota 55133-3427, US**

⑦2 Inventor/es: **Blong, Thomas J.**

⑦4 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 316 612 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

Mezclas de fluoropolímeros extruibles.

5 Este invento se refiere a composiciones fluorotermoplásticas procesables en estado reblandecido que comprenden una mezcla de diferentes fluoropolímeros, así como a métodos para mejorar las propiedades de extrusión en fluorotermoplásticos extruibles.

10 Los fluoropolímeros han encontrado una amplia utilidad en una enorme serie de aplicaciones. Sin embargo, están a menudo plagadas de dificultades de procesamiento. Las dificultades específicas incluyen rugosidad superficial tal como fractura de fusión y otros problemas tal como babeo de la boquilla.

15 Temperaturas de procesamiento más altas pueden reducir algunos de estos problemas, pero pueden implicar otros problemas. Uno de tales problemas es la degradación del peso molecular del fluoropolímero. Esto puede dar como resultado propiedades físicas reducidas que pueden contribuir al babeo de la boquilla y los subproductos corrosivos pueden llevar a un desgaste prematuro del equipo de procesamiento.

20 Otra alternativa para reducir la rugosidad superficial de las mezcla extruibles es reducir la velocidad de procesamiento. Esto aumenta el tiempo de residencia del fluoropolímero en una extrusora, que también contribuye a la degradación. Reducir las velocidades de producción es también económicamente poco aconsejable.

25 Disminuyendo el peso molecular del fluoropolímero de entrada puede tener en cuenta mejoras limitadas en la salida, pero esto también disminuye las propiedades mecánicas del polímero. Tal perjuicio de una propiedad mecánica puede contrarrestarse después parcialmente por la adición de comonomeros costosos, pero esta modificación puede añadir complicaciones de producción y desvirtuar otras propiedades físicas.

30 Otro planteamiento respecto a reducir los defectos superficiales en los fluoropolímeros ha sido crear una mezcla de varios fluoropolímeros con similar composición todavía de considerablemente diferentes pesos moleculares en un intento de equilibrar las propiedades del polímero con los parámetros de procesamiento. En teoría, una parte de peso molecular menor tiene en cuenta una velocidad de salida mayor con la mezcla, mientras que una parte de peso molecular mayor mejora las propiedades mecánicas de la mezcla. Este compromiso consigue un éxito limitado y aumenta la complejidad requerida para producir tal material.

35 Incluso otro planteamiento implicó añadir una poliolefina a los fluoropolímeros específicos. Sin embargo, las temperaturas necesarias para procesar fluoropolímeros son normalmente demasiado altas para este planteamiento. Además, tal material puede afectar negativamente las propiedades del fluoropolímero, tales como el color, la velocidad de permeación y la resistencia química.

40 El documento de patente JP 60-23701 describe una mezcla de un elastómero fluorinado y un copolímero de tetrafluoroetileno y hexafluoropropeno (FEP) para conseguir una resistencia a grietas de tensión por calor. El documento de patente de EE.UU. N° 5.051.479 describe un termoplástico procesable en estado reblandecido que consiste esencialmente en una mezcla de un fluoropolímero y un copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoro (alquil vinil) éter elastomérico.

45 A pesar de estos intentos, hay todavía una gran necesidad de poder procesar materiales de fluoropolímero a velocidades de salida mayores, mientras se mantiene un acabado de calidad en la pieza y sin sacrificar las propiedades mecánicas.

50 Por consiguiente, el presente invento proporciona una composición fluorotermoplástica procesable en estado reblandecido que comprende una cantidad principal de un primer copolímero fluorinado semicristalino y una cantidad minoritaria de un segundo fluoropolímero eficaz para reducir los defectos de masa fundida en la composición. Cada fluoropolímero se selecciona de cuatro clases. La primera clase, (a), incluye un copolímero perfluorinado semicristalino. La segunda clase, (b), incluye un fluoropolímero obtenido a partir de unidades interpolimerizadas de al menos un monómero esencialmente perfluorinado y al menos un monómero que contiene hidrógeno no fluorinado. La tercera clase, (c), incluye un fluoropolímero obtenido a partir de unidades interpolimerizadas de al menos un monómero parcialmente fluorinado, y opcionalmente al menos un monómero esencialmente perfluorinado. La cuarta clase, (d), incluye un copolímero amorfo de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno. Cuando el primer fluoropolímero se selecciona de (a), el segundo fluoropolímero es un fluoropolímero semicristalino seleccionado de (b) y/o (c). Cuando el primer fluoropolímero se selecciona de (b), el segundo fluoropolímero se selecciona de (a), (c) y/o (d). Cuando el primer fluoropolímero es un copolímero seleccionado de (c), el segundo fluoropolímero se selecciona de (a), (b) y/o (d).

65 En otro aspecto, el presente invento proporciona una composición fluorotermoplástica procesable en estado reblandecido que comprende una cantidad principal de un copolímero fluorinado semicristalino y una cantidad minoritaria de un fluoropolímero eficaz para reducir los defectos de masa fundida (tales como la fractura de fusión) en la composición. El segundo fluoropolímero (cantidad minoritaria) se selecciona de un copolímero fluorinado amorfo obtenido a partir de unidades interpolimerizadas de un perfluoro (alcoxi vinil) éter y un comonomero que puede estar parcial o totalmente fluorinado, y/o un copolímero fluorinado amorfo obtenido a partir de unidades interpolimerizadas de al

menos 3 por ciento en moles (% en moles) de un comonomero que contiene hidrógeno y un perfluoro (alcoxi vinil) éter y/o perfluoro (alquil vinil) éter. Este grupo de materiales pueden usarse también junto con otros fluoropolímeros de componentes minoritarios como se ha definido en este contexto.

En otro aspecto, el presente invento proporciona un método para mejorar las propiedades de extrusión en una mezcla extruída. Este método comprende mezclar una cantidad principal de un primer copolímero fluorinado semicristalino y una cantidad minoritaria de un segundo fluoropolímero eficaz para mejorar las propiedades de extrusión en la composición y procesar la mezcla en estado reblandecido para formar la mezcla extruída. En este método, cada fluoropolímero se selecciona de una de cuatro clases: (i) un copolímero perfluorinado semicristalino; (ii) un fluoropolímero obtenido a partir de unidades interpolimerizadas de al menos un monómero esencialmente perfluorinado y al menos un monómero que contiene hidrógeno no fluorinado; (iii) un fluoropolímero obtenido a partir de unidades interpolimerizadas de al menos un monómero parcialmente fluorinado, y opcionalmente al menos un monómero esencialmente perfluorinado; y/o (iv) un copolímero fluorinado amorfo obtenido a partir de unidades interpolimerizadas de un perfluoro (alcoxi vinil) éter y un comonomero que puede estar parcial o totalmente fluorinado, y/o un copolímero fluorinado amorfo obtenido a partir de unidades interpolimerizadas de al menos 3 por ciento en moles (% en moles) de un comonomero que contiene hidrógeno, y un perfluoro (alcoxi vinil) éter y/o un perfluoro (alquil vinil) éter. También en este método, cuando el primer fluoropolímero se selecciona de (i), el segundo fluoropolímero es un fluoropolímero seleccionado de al menos un material de la clase (ii), un material semicristalino de la clase (iii), y/o un material de la clase (iv); cuando el primer fluoropolímero se selecciona de (ii), el segundo fluoropolímero se selecciona de (i), (iii), y/o (iv); y cuando el primer fluoropolímero es un copolímero seleccionado de (iii), el segundo fluoropolímero se selecciona de (i), (ii) y/o (iv).

Cuando un fluoropolímero se procesa en estado reblandecido, deben tratarse temas de defectos superficiales, velocidades de salida y propiedades mecánicas. Sorprendentemente, cuando se usan estos mismos fluoropolímeros en las mezclas del presente invento, extraordinariamente da como resultado una flexibilidad de procesamiento mejorada. Las composiciones extruibles del invento no son propensas a cuestiones de inestabilidad térmica de mezclas conocidas. Además, las propiedades de utilización de los artículos hechos del fluoropolímero del componente principal, tales como permeación, extracción y resistencia química, pueden mantenerse en las mezclas de fluoropolímeros del presente invento.

En un aspecto del presente invento, una mezcla de fluoropolímeros comprende combinaciones de fluoropolímeros seleccionados de cuatro clases distintas. Los materiales se seleccionan de al menos dos clases diferentes para formar la mezcla de fluoropolímeros del invento.

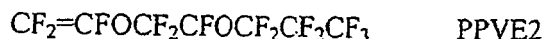
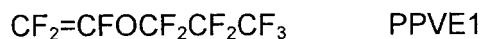
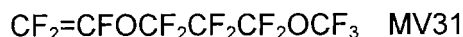
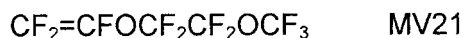
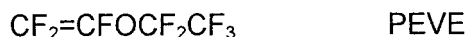
Los fluoropolímeros y mezclas de fluoropolímeros del invento se procesan en estado reblandecido. Como se usa en este contexto, "procesable en estado reblandecido" quiere decir que el material puede procesarse repetidas veces con ayuda de calor. Es decir, los fluoropolímeros y mezclas de fluoropolímeros pueden extruírse sin termoendurecimiento ni reticulación.

Los fluoropolímeros del invento tienen preferentemente un índice de flujo de masa fundida (MFI) de alrededor de 1 g por 10 min o mayor, bajo una carga de 5 kg a la temperatura a la que se procesan. En general, los fluoropolímeros tendrán una viscosidad de masa fundida menor que alrededor de  $10^6$  Poise a la temperatura de procesamiento deseada. Además, el peso molecular del fluoropolímero es suficientemente alto para no considerarse oligomérico, es decir, un peso molecular medio numérico superior a alrededor de 10.000 g/mol.

Los fluoropolímeros en la mezcla del invento se seleccionan de cuatro clases. La primera clase comprende monómeros que están esencialmente perfluorinados. Como se usa en este contexto, "esencialmente perfluorinados" quiere decir que menos que alrededor de 5 por ciento en peso (% en peso), más preferentemente menos que alrededor de 1% en peso o incluso 0% en peso, de los monómeros tienen sustituyentes hidrógeno. Las otras dos clases de fluoropolímeros en la mezcla del invento están parcialmente fluorinados. Estos fluoropolímeros contienen unidades interpolimerizadas de monómeros que contienen hidrógeno. Los fluoropolímeros constituyentes se describirán ahora más particularmente.

La primera clase de fluoropolímeros contiene unidades interpolimerizadas de tetrafluoroetileno (TFE) y al menos otro monómero esencialmente perfluorinado de fórmula general (I):  $\text{CF}_2=\text{CFR}$ , en la que R es  $\text{R}_f$ ,  $\text{R}_f\text{X}$ ,  $\text{R}_f'\text{X}$  o  $\text{Cl}$ ; en la que X es F, Cl, Br o H,  $\text{R}_f$  es un alcano perfluorinado y  $\text{R}_f'$  es:  $\text{O}(\text{R}_f^2\text{O})_a(\text{R}_f^3\text{O})_b\text{R}_f^4$ , en la que  $\text{R}_f^2$  y  $\text{R}_f^3$  son grupos perfluoroalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  lineales o ramificados, iguales o diferentes; a y b son, independientemente, 0 o un número entero de 1 a 10; y  $\text{R}_f^4$  es un grupo perfluoroalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ . Ejemplos de los monómeros de esta fórmula incluyen hexafluoropropileno (HFP), clorotrifluoroetileno (CTFE), perfluoroalquil vinil éteres (PAVE) y perfluoroalcoxi vinil éteres (PAOVE). Ejemplos de perfluoroalquil vinil éteres incluyen perfluorometil vinil éter (PMVE), perfluoroetil vinil éter (PEVE) y perfluoropropil vinil éter (PPVE), alguno de los cuales se muestra a continuación.

## ES 2 316 612 T3



También pueden usarse combinaciones de perfluoroalquil vinil éteres y perfluoroalcoxi vinil éteres.

La cantidad de comonomero esencialmente perfluorinado presente con el TFE en el polímero totalmente fluorinado se limita a las cantidades que permiten que sea procesable en estado reblandecido y que permanezca un material semicristalino. Típicamente, esto estará en el intervalo entre alrededor de 2% y 30% en peso dependiendo del comonomero elegido y de las propiedades deseadas del fluoropolímero. Además, estos materiales pueden tratarse con flúor para mejorar adicionalmente su estabilidad térmica por métodos conocidos.

La segunda y tercera clases de fluoropolímeros útiles en la preparación del invento se refieren a fluoropolímeros parcialmente fluorinados, porque contienen algunos átomos de hidrógeno componente. Específicamente, estos fluoropolímeros contienen unidades interpolimerizadas obtenidas a partir de al menos un monómero que contiene hidrógeno. Estas dos clases de fluoropolímeros parcialmente fluorinados se distinguen una de otra por el tipo de unidades interpolimerizadas que contienen hidrógeno componente. Los monómeros usados para hacer el fluoropolímero en la primera de estas clases contienen tanto monómeros que contienen hidrógeno no fluorinados como monómeros esencialmente perfluorinados. Los monómeros usados para hacer el fluoropolímero en la segunda de estas clases incluyen tanto hidrógeno como flúor.

La segunda clase de fluoropolímeros útiles para formar la mezcla del presente invento comprende unidades interpolimerizadas de monómeros que no contienen flúor. Tales monómeros que no contienen flúor, útiles para la copolimerización con un monómero que contiene flúor incluyen etileno, propileno y alquenos y dienos más altos. Estos monómeros que no contienen flúor están presentes típicamente a un nivel de al menos 5% y se copolimerizan con TFE, HFP y/o combinaciones de otros monómeros de Fórmula I. Estos materiales pueden ser tanto semicristalinos como amorfos. Además, pueden contener también cantidades minoritarias de monómeros parcialmente fluorinados, tal como fluoruro de vinilideno (VF2). Típicamente, tales monómeros están presentes a un nivel menor que alrededor de 15% en peso, preferentemente menor que alrededor de 10% o incluso alrededor de 5%. En muchos casos, estos polímeros están esencialmente libres de monómeros que contienen hidrógeno parcialmente fluorinados y contienen menos que 1% en peso o incluso 0% en peso de estos monómeros. En particular, estos monómeros pueden estar libres de esos monómeros que contienen hidrógeno parcialmente fluorinados que pueden desvirtuar la resistencia base del polímero. En otros casos, pueden usarse ciertos monómeros específicos parcialmente fluorinados, tal como perfluorobutil-etileno (PFBE), que no desvirtúan significativamente la resistencia química del fluoropolímero fácilmente.

La tercera clase de fluoropolímeros útiles para formar la mezcla del presente invento son también fluoropolímeros que contienen hidrógeno, parcialmente fluorinados. Estos fluoropolímeros contienen al menos 5% en peso de al menos un monómero parcialmente fluorinado que contiene tanto átomos de hidrógeno como de flúor. Los monómeros adecuados incluyen ante todo fluoruro de vinilideno, pero también pueden incluir fluoruro de vinilo y/o tri-fluoroetileno. Esta tercera clase de compolímeros comprende tanto homopolímeros de estos monómeros parcialmente fluorinados, como copolímeros de estos monómeros con TFE, HFP y/o monómeros de Fórmula I. También pueden contener por debajo de alrededor de 5% en peso de otros monómeros no fluorinados. Esta tercera clase de fluoropolímeros se ha caracterizado a veces en la técnica ya que tienen una resistencia química reducida basada en comparación con otros grupos descritos y pueden ser más propensos a la disolución o al hinchamiento por disolventes hidrocarbonados.

La cuarta clase de fluoropolímeros útiles para formar la mezcla del presente invento comprende copolímeros amorfos de TFE y HFP.

## ES 2 316 612 T3

La mezcla de fluoropolímeros procesables en estado reblandecido del invento se forma mezclando dos o más fluoropolímeros seleccionados de al menos dos de los cuatro grupos de fluoropolímeros descritos anteriormente. Este primer componente de la mezcla está presente en una cantidad principal, es decir, al menos alrededor de 90 por ciento en peso (% en peso), más preferentemente al menos alrededor de 95% en peso y a menudo 98% en peso o mayor, basado en la mezcla total. Este primer componente de la mezcla se elige por sus propiedades físicas o mecánicas inherentes para una aplicación deseada y transmite estas propiedades a la mezcla extruída. Este primer componente de la mezcla es semicristalino, es decir, tiene un pico de reblandecimiento apreciable. El componente principal a menudo comprende solo un polímero, pero también puede comprender dos o más materiales fluoropoliméricos que se seleccionan preferentemente del mismo grupo de fluoropolímeros. Si dos o más fluoropolímeros comprenden el componente principal, deberían tener suficiente compatibilidad tal que no haya significativamente separación de fases durante la extrusión.

Las mezclas intermedias pueden producirse para contener tan poco como 90%, 80% o incluso 50% del componente principal con el componente minoritario constituyendo la diferencia. Estas mezclas pueden proporcionar también utilidad en el procedimiento del invento.

El segundo componente de la mezcla, que constituye la parte minoritaria de la mezcla de fluoropolímeros, se elige de uno o ambos de las clases restantes de fluoropolímeros que no se seleccionaron como el primer componente de la mezcla. Este componente minoritario de la mezcla puede comprender también dos o más fluoropolímeros seleccionados de uno, o ambos, de las clases restantes. El segundo componente de la mezcla normalmente tiene un efecto mínimo, o sin efecto aparente en las propiedades mecánicas de la mezcla extruída o artículo terminado en la aplicación deseada. Esto ayuda a las propiedades de extrusión y mejora las características superficiales finales de la mezcla extruída. Este segundo componente de la mezcla se procesa preferentemente en estado reblandecido en las condiciones de procesamiento deseadas del primer componente de la mezcla.

Típicamente, el componente minoritario está presente a un nivel menor que 5% en peso de la mezcla de fluoropolímeros, preferentemente menor que 2%. En muchos casos, el nivel de este segundo componente puede ser mucho menor que 5%, tal como 1% o menor, y proporciona todavía los beneficios significativos del invento. En algunos aspectos, niveles del 0,5% o incluso 0,05% pueden proporcionar beneficios sobre el componente principal de la mezcla solo.

Un criterio útil para la selección del componente minoritario es que debería ser inmiscible en su mayor parte con el primer componente. Puede conseguirse esta inmiscibilidad seleccionando el componente minoritario de uno de los grupos de fluoropolímeros restantes, distintos de los elegidos para el componente principal. Un simple ensayo para determinar la inmiscibilidad implica preparar una mezcla de los dos materiales a una temperatura superior al punto de reblandecimiento, o superior a la temperatura de procesamiento de masa fundida de cualquiera de los dos materiales. A niveles suficientemente altos del componente minoritario, el componente de la mezcla visualmente aparecerá más opaco, lechoso o turbio en comparación con cualquiera de los componentes individuales. Las cantidades del componente minoritario necesarias para conseguir este efecto, varían típicamente desde por debajo de alrededor de 1% hasta alrededor de 5% en peso basado en el peso total de los componentes principal y minoritario. A niveles más bajos del componente minoritario, o si los dos fluoropolímeros distintos de la mezcla tienen un índice de refracción similar, este efecto puede pasar desapercibido. Sin embargo, el componente minoritario permanecerá inmiscible y puede detectarse por métodos de microscopía óptica conocidos.

La inmiscibilidad entre los componentes principal y minoritario de la mezcla se atribuye a la diferencia en las unidades interpolimerizadas en los componentes poliméricos individuales de la mezcla polimérica. Por ejemplo, un componente puede carecer de un monómero específico que está presente apreciablemente en el otro componente. Estos monómeros diferenciadores pueden dispersarse tanto al azar por todas partes del polímero componente, como pueden estar alternativamente más concentrados en ciertas partes del polímero tales como en un copolímero en bloques o un polímero tipo encapsulado. Típicamente esta diferencia monomérica será en presencia o carencia de uno de los dos tipos de monómeros que contienen hidrógeno.

Además, el fluoropolímero utilizado en cualquiera de los dos componentes puede contener otros monómeros que aumentan la inmiscibilidad entre los dos componentes. Ejemplos de esto, incluyen monómeros de cadena más larga, que dan cadenas laterales cuando se polimerizan, o los que dan funcionalidad química o pueden servir para hacer a la cadena polimérica más polarizable. Los ejemplos incluyen, los de Fórmula I, en la que  $R_f$  contiene al menos un átomo de carbono y preferentemente al menos un átomo de oxígeno. Otras posibilidades incluyen tanto monómeros fluorinados y/o hidrogenados que contienen estructuras cíclicas o aromáticas, los sustituidos con otros heteroátomos y monómeros con grupos químicamente funcionales. Es posible para ambos componentes de la mezcla de fluoropolímeros contener alguno de los mismos tipos de monómeros, proporcionados los que no tienen el efecto adverso de hacer a los dos polímeros compatibles o miscibles. El material más altamente modificado típicamente debería ser el componente minoritario de la mezcla.

Además de su inmiscibilidad, el componente minoritario tendrá típicamente una viscosidad que es similar a la del componente principal en las condiciones de procesamiento deseadas de la mezcla. El componente minoritario puede estar constituido por dos o más fluoropolímeros de pesos moleculares y/o composición significativamente diferentes y pueden o no ser miscibles con el otro. La combinación de los componentes minoritarios permanece inmiscible con el componente principal de la mezcla. Además, el componente minoritario será de peso molecular apreciable tal que no

## ES 2 316 612 T3

emigre fácilmente o no se extraiga fácilmente de un artículo terminado de la mezcla. Los componentes minoritarios que son semicristalinos o son insolubles en disolventes hidrocarbonados comunes pueden servir también para minimizar la extractabilidad.

- 5 Puede elegirse también la composición monomérica del componente minoritario para minimizar su influencia en las propiedades físicas del componente principal. Por ejemplo, si la mezcla de fluoropolímeros se usa para aislamiento eléctrico, debería minimizarse el uso de monómeros que aumentan la constante dieléctrica o factor de disipación.

10 Los fluoropolímeros usados en la formación de la mezcla contendrán al menos 30% en peso de flúor y preferentemente contendrá 40% o más. El porcentaje de flúor dependerá también si se usa un fluoropolímero particular como componente principal o minoritario y de la aplicación de uso final deseada para la mezcla. Es decir, muchos fluoropolímeros del componente principal deberían contener al menos alrededor de 60% de flúor y algunos contendrán 70% o más. En un aspecto, cuando la aplicación de uso final del fluoropolímero es el revestimiento de cables para transferencia de datos a alta velocidad, el componente principal podría ser un material esencialmente perfluorinado tal como  
15 FEP, que puede contener hasta 76% en peso de flúor. Otro ejemplo para el componente principal sería un copolímero de TFE, VF2 y HFP, que contiene alrededor de 70% de flúor o más, para uso como barrera de una manguera flexible para combustible. En cualquiera de los dos casos, el componente minoritario usado para formar la mezcla podría ser, por ejemplo, un fluoropolímero que contiene hidrógeno que comprende unidades interpolimerizadas de etileno o propileno que contiene alrededor de 65% a 60% o menos de flúor, o alternativamente la fase minoritaria puede ser un  
20 copolímero amorfo esencialmente perfluorinado de TFE y MV-31.

Los componentes principal y minoritario de la mezcla pueden combinarse por cualquier medio conocido. El componente minoritario preferentemente se dispersa bien dentro del componente principal de la mezcla de fluoropolímeros. El criterio mencionado anteriormente para la selección del componente minoritario ayudará en esta dispersión,  
25 como ayudará la incorporación y técnica de mezclado elegida para preparar la mezcla. Para llevar a cabo la dispersión deseada dentro de la mezcla, los dos componentes pueden alimentarse en una forma tales como pelet, polvo, escama, o dispersión líquida, para un mezclado conveniente o dispositivo de pre-mezclado. Los dispositivos típicos para mezclar los materiales en el estado reblandecido incluyen extrusoras de uno y dos husillos y mezcladoras. Además, pueden usarse más de una de estas técnicas de mezclado para formar la mezcla en la que el componente minoritario se dispersa uniformemente y se distribuye al azar. Por ejemplo, una cantidad mayor del componente minoritario, a niveles hasta alrededor del 20%, pueden mezclarse primero en el componente principal usando una extrusora de dos husillos. Esta mezcla puede diluirse después con más del componente principal usando otra técnica de mezclado para formar la composición final deseada del fluoropolímero. Esta etapa final de mezclado puede ser también la misma etapa que se usa para formar un artículo extruido terminado. Cuando el componente minoritario se dispersa bien, la mezcla de  
30 fluoropolímeros aumentará los beneficios de eficacia del invento. Una dispersión apropiada puede también tener en cuenta niveles de uso menores del componente minoritario.

Cuando el componente principal de la mezcla está constituido por un polímero perfluorinado, el fluoropolímero seleccionado serán copolímeros de TFE y al menos 2% en peso de uno o más comonómeros de Fórmula I. Los comonómeros preferidos incluyen HFP a niveles hasta alrededor de 20% en peso y/o PAVE (perfluoroalquilviniléteres) a niveles de hasta alrededor de 10% en peso. Los copolímeros de TFE y HFP se refieren comúnmente como FEP. Los copolímeros de TFE y PAVE, tal como PPVE-1, se refieren como PFA. Los polímeros disponibles comercialmente útiles en el aspecto del invento incluyen FEP 6322, PFA 6502N, PFA FLEX X 6515 UHP de Dyneon LLC (Oakdale, MN); FEP 5100, PFA 950 HP y FEP CJ95 de DuPont (Wilmington, DE), FEP NP101 y PFA 238SH de Daikin (Japón)  
45 y MFA 620 de Ausimont (Italia).

El componente minoritario que se mezcla con el polímero perfluorinado del componente principal será también semicristalino. Se selecciona de cualquiera de los dos grupos de fluoropolímeros parcialmente fluorinados. Alternativamente, puede ser un polímero que comprende cualquier combinación de dos tipos diferentes de monómeros  
50 que contienen hidrógeno con otros polímeros fluorinados. Los ejemplos incluyen etilen-tetrafluoroetileno (ETFE), hexafluoropropilen-etilen-tetrafluoroetileno (HTE), tetrafluoroetilen-propileno (TFE/P), poli (fluoruro de vinilideno) (PVdF) y tetrafluoroetilen-hexafluoropropilen-fluoruro de vinilideno (THV).

Cuando el componente principal se elige del grupo de fluoropolímeros que contienen unidades interpolimerizadas que carecen de flúor junto con monómeros fluorinados, los materiales preferidos son copolímeros que contienen tanto etileno como TFE. Preferentemente, el contenido de etileno es al menos alrededor de 10% en peso. Adicionalmente, estos polímeros pueden contener HFP, perfluoroalquilviniléteres y otros monómeros de cadena larga tal como PFBE. Los materiales de estos polímeros preferidos, disponibles comercialmente incluyen ETFE 6235, ETFE 6235J, HTE X 1510 y HTE X 1705 de Dyneon y EFEP de Daikin.  
60

El componente minoritario para esta mezcla puede seleccionarse tanto del grupo de copolímeros totalmente fluorinados como del grupo de polímeros parcialmente fluorinados que están constituidos por monómeros que contienen tanto flúor como hidrógeno. Ejemplos de este último grupo incluyen homopolímeros y copolímeros de VF2 con monómeros de Fórmula I. Un grupo de materiales preferidos para el componente minoritario son los que contienen niveles sustancialmente más bajos de monómeros que contienen hidrógeno que hacen el componente principal de la mezcla.  
65 Ejemplos de este grupo incluyen copolímeros de TFE con HFP y/o PPVE.

## ES 2 316 612 T3

Cuando el componente principal de la mezcla se selecciona del grupo comprendido por monómeros que contienen tanto hidrógeno como flúor, el fluoropolímero será un copolímero de VF2 y al menos otro comonómero copolimerizable. Los materiales preferidos contendrán al menos 5% en peso y preferentemente 10% en peso y superior de monómeros esencialmente perfluorinados. Los monómeros preferidos incluyen TFE y HFP, pero pueden contener también cantidades más pequeñas de monómeros de Fórmula I, tal como PPVE. En muchos casos, los niveles de VF2 en el componente principal pueden ser tan bajos como 15% en peso o 10% en peso y en algunos aspectos tan bajo como 5% en peso. Los polímeros comercialmente disponibles útiles en este aspecto del invento incluyen THV 200, THV500 y THV815 de Dyneon.

El componente minoritario para esta mezcla se elige tanto del grupo de fluoropolímeros perfluorinados como del formado de copolímeros de monómeros libres de flúor con monómeros que contienen flúor. Un grupo de materiales preferidos para el componente minoritario en esta mezcla son los que contienen sustancialmente diferentes niveles de monómeros que contienen hidrógeno que hace el componente principal. Ejemplos de este grupo incluyen copolímeros de TFE con HFP y/o un PAVE tal como PPVE.

Un grupo preferido de fluoropolímeros, que es particularmente apropiado para uso como componente minoritario en la formación de la mezcla del invento (con cualquier componente principal), son los copolímeros que contienen niveles más altos de monómeros de perfluoroalquilviniléter o perfluoroalcoxiviniléter y al menos un comonómero copolimerizable. Este grupo puede considerarse como un subconjunto de cualquiera de las clases de fluoropolímeros mencionadas anteriormente, pero no se limita a ser semicristalino. Típicamente, el nivel de estos monómeros específicos será tal que el fluoropolímero sea casi o completamente amorfo y que carezca de un punto de reblandecimiento perceptible o apreciable como se ha determinado por DSC (calorimetría diferencial de barrido). Las relativamente altas cantidades de estos monómeros en el fluoropolímero de componente minoritario contribuye a la inmiscibilidad requerida de la mezcla.

Los comonómeros preferidos para formar esta clase de componente minoritario que son ricos en PAVEs y/o PAOVes incluyen ante todo TFE y VF2. Preferentemente, el fluoropolímero contendrá al menos 3 por ciento en moles (% en moles), más preferentemente al menos alrededor de 5% en moles, de VF2 u otros monómeros que contienen hidrógeno. Cuando hay menos de 3% en moles de VF2, el fluoropolímero contendrá un monómero de perfluoro (alcoxi vinil) éter.

La unicidad de este grupo de fluoropolímeros permite usarlos como el componente minoritario para formar una mezcla de fluoropolímeros con cualquiera de los fluoropolímeros procesables en estado reblandecido, semicristalinos mencionados anteriormente, proporcionando que los dos componentes permanezcan inmiscibles. Los ejemplos específicos incluyen FEP como componente principal y copolímeros de TFE y MV-31 como el minoritario y THV como el principal y copolímeros de VF2 y PMVE como el componente minoritario de la mezcla. Además, pueden usarse otros fluoropolímeros de componente minoritario como se ha definido en este contexto, junto con estos materiales de PAVE/PAOVE.

Se añaden a menudo aditivos tales como pigmentos, filtros, agentes conductores y materiales inorgánicos para modificar las propiedades de los fluoropolímeros. Puede ser difícil la capacidad para incorporar estos materiales y conseguir una buena dispersión y distribución de ellos a través de la matriz del fluoropolímero. Las interacciones entre el fluoropolímero y el aditivo puede llevar a reacciones que pueden degradar cualquiera de los dos componentes. Estas interacciones pueden causar también disminuciones importantes en el MFI (aumentando la viscosidad de masa fundida) del compuesto resultante, que impide además su procesabilidad. Además, este aumento en la viscosidad puede llevar al sobrecalentamiento del compuesto durante el procesamiento que puede llevar a una degradación adicional del fluoropolímero.

Se ha encontrado ahora que la adición de un componente minoritario de la mezcla junto con el aditivo al componente principal de la mezcla puede atenuar sustancialmente las interacciones entre el aditivo y el componente principal de la mezcla. Las mezclas de fluoropolímeros del invento pueden servir también para mejorar la dispersión de aditivos que de otra manera dificultan su incorporación al componente principal de la mezcla. En general, los fluoropolímeros que se eligen como componente minoritario de la mezcla para mejorar la dispersión del aditivo son de las mismas clases de fluoropolímeros descritas anteriormente y se aplican las mismas enseñanzas para la selección del componente principal y minoritario.

Pueden incorporarse uno o más aditivos a la mezcla de fluoropolímeros a través de cualquier medio conocido. Por ejemplo, el aditivo puede premezclarse en el componente minoritario y esta mezcla puede añadirse posteriormente al componente principal. Alternativamente, pueden añadirse juntos el (los) aditivo(s) y componente(s) minoritario(s) al (a los) componente(s) principal(es) usando un procedimiento de mezclado. Cuando el aditivo se premezcla en el componente minoritario, la cantidad de componente minoritario en la mezcla final de fluoropolímeros puede ser tan alta como 20% en peso o superior.

En una realización, la viscosidad del componente minoritario puede ser significativamente menor que la del componente principal para ayudar a la incorporación del aditivo. Esta diferencia en la viscosidad entre los dos componentes del fluoropolímero puede ser un orden de magnitud o superior, o incluso dos órdenes de magnitud o superior.

## ES 2 316 612 T3

En otra realización, el componente minoritario se elige tal que tenga menos interacción o interferencia con el aditivo que el componente principal. Esta realización del invento ayuda a incorporar un aditivo en el componente principal de la mezcla. Un ensayo fácil para determinar si un fluoropolímero interfiere menos que otro, es hacer un compuesto de masa fundida sencillo del aditivo y el fluoropolímero y compararlo con el compuesto de otro fluoropolímero con el aditivo. Las interacciones que pueden suceder incluyen la decoloración, la liberación de gases y cambios en la viscosidad. Ejemplos de fluoropolímeros reactivos son los que comprenden monómeros parcialmente fluorinados.

Mientras que el componente minoritario puede ayudar en el procedimiento de dispersar el aditivo, otros beneficios que proporciona a la mezcla de fluoropolímeros pueden disminuir por la presencia del aditivo en algunas realizaciones. Los medios para minimizar o incluso superar este efecto pueden ser tan sencillos como aumentar la cantidad del fluoropolímero del componente minoritario en la mezcla. Una alternativa es proporcionar un componente minoritario adicional a la mezcla. En esta realización, uno de los fluoropolímeros del componente minoritario puede servir ante todo para mejorar la dispersión del aditivo, mientras que el otro ayuda en el procesamiento del componente principal. Puede añadirse el componente minoritario que se destina para mejorar el procesamiento de la mezcla en conjunto como ingrediente final después de premezclar los otros componentes para minimizar cualquier interacción adversa con el resto de la mezcla.

Las mezclas del invento pueden proporcionar una variedad de mejoras para el procedimiento de extrusión. En comparación con la extrusión del componente principal por sí mismo, la mezcla de fluoropolímeros del invento puede reducir el momento de torsión y/o la presión en el procedimiento de extrusión. Puede también reducir los defectos superficiales tal como la fractura de fusión y mejorar el acabado superficial de los artículos extruídos. Además, la adición del componente minoritario, incluso a niveles muy bajos, puede minimizar la formación de babeo de la boquilla que podría suceder de otra manera desde el componente principal. Las mezclas de fluoropolímeros del invento pueden también tener en cuenta el procesamiento del componente principal en condiciones que de otra manera no son factibles para el componente principal, tal como a temperaturas más frías y/o velocidades de cizallamiento mayores y pueden tener en cuenta el procesamiento económico de los componentes principales de peso molecular más alto para aumentar sus beneficios. El invento puede proporcionar también un control mejorado de las dimensiones de la mezcla extruída, tal como el calibre de los revestimientos de cables. Cualquiera de estos beneficios enumerados puede suceder tanto sencillamente como en combinación con otros.

Dependiendo de la selección y niveles de uso de los materiales usados para formar la mezcla de fluoropolímeros, los beneficios descritos anteriormante pueden suceder casi instantáneamente o más lentamente durante un periodo de tiempo. Si se desea, el tiempo para que se presenten estos beneficios por ellos mismos puede reducirse usando una concentración mayor del componente minoritario al principio del procedimiento de extrusión. Este procedimiento inicial puede seguirse después por la concentración deseada de la mezcla de FP para la formación del artículo de uso final. Alternativamente, el componente principal puede extruirse solo durante un periodo de tiempo para recibir los beneficios de la mezcla de fluoropolímeros mientras que el efecto del componente minoritario todavía persiste en el equipo de extrusión.

Las mezclas de fluoropolímeros del invento proporcionan beneficios a los procedimientos de extrusión conocidos. En general, se emplea una extrusora de simple husillo u otro dispositivo para bombear la mezcla a través de una boquilla o herramienta para dar forma a la mezcla extruída en la forma deseada, tales como una película, lámina, varilla, tubo, manguera, revestimiento de cables, laminados y contenedores. Los artículos de uso final producidos a partir de los procedimientos de extrusión incluyen, por ejemplo, películas, hojas, mangueras, alambres, cables, revestimientos, laminados, botellas y bidones para aplicaciones tales como barreras químicas, transporte de fluidos, cables de comunicación y contención química.

### Ejemplos

#### 50 *Materiales*

Todos los monómeros se presentan como valores nominales en porcentaje en peso. Todos los polímeros estaban disponibles comercialmente o producidos por métodos conocidos para una polimerización de emulsión acuosa.

55 FP (fluoropolímero)	Descripción
A	Dyneon HTE X 1705, un copolímero semicristalino de 12% etileno, 61% TFE, 27% HFP
60 B	Dyneon FEP 6322, un copolímero semicristalino de 86% TFE, 14% HFP
C	Dyneon PFA 6613N, un copolímero semicristalino de 96% TFE, 4% PPVE-1
D	Dyneon THV 220G, un copolímero semicristalino de 40% TFE, 40% VF2 y 20% HFP
65 E	Copolímero semicristalino de 76% TFE, 13% VF2 y 11% HFP



## ES 2 316 612 T3

F	Copolímero amorfo de 30% VF2, 14% TFE, 56% MV-31 y menos de 1% de BTFE (bromo-trifluoroetileno)
G	Copolímero amorfo de 78% TFE, 21% propileno, menos de 1% BTFE
5 H	Dynamar FX-9613, un copolímero amorfo de 60% VF2 y 40% HFP
I	Copolímero semicristalino de 88% TFE, 12% propileno
10 J	Dyneon ET 6235, un copolímero semicristalino de etileno, TFE y PPVE-1
K	Dynamar PPA-2231, un copolímero amorfo de 60% VF2 y 40% HFP
L	Copolímero amorfo de 51% TFE, 48% MV-31, menos de 1% BTFE
15 M	Dyneon HTE X 1500, un copolímero semicristalino de 12% etileno, 61% TFE, 27% HFP
N	Copolímero semicristalino de 38% TFE, 40% VF2, 18% HFP y 4% PPVE-1

### 20 Ejemplo 1

Se preparó una mezcla de fluoropolímeros secando una mezcla de pelets de 908 g (2 lbs) de FP-A con 8,18 kg (18 lbs) de FP-B. La mezcla se alimentó después a una extrusora de revestimiento de cables estandar Davis de 5,08 cm (2 pulgadas) con un tornillo mezclador que se fijó con un cabezal transversal GenCa 510. El ajuste del perno y boquilla usados en el cabezal transversal era 9,65 mm y 5,59 mm (0,380 y 0,220 pulgadas) respectivamente. Las temperaturas de la extrusora se seleccionaron para descargar una temperatura de masa fundida de 371°C (700°F) y las rpm del tornillo se seleccionaron para dar un rendimiento que podría revestir 178  $\mu\text{m}$  (7 milésimas de pulgada) de aislamiento en 508  $\mu\text{m}$  (20 milésimas de pulgada) de cable de cobre a 457 mpm (1500 fpm). En minutos después de la adición de la mezcla, la mezcla extruída tubular era opaca y fina y la presión en la extrusora había disminuido alrededor de 35%. Además, no había señales visibles de babeo de la boquilla o separación de fases de la mezcla. Esta mezcla siguió inmediatamente por la extrusión de FP-B puro. Cuando la mezcla extruída se volvió transparente, indicando que la mezcla había salido en su mayor parte de la boquilla, permaneció libre de fractura de fusión durante un periodo de alrededor de 10 minutos. La fractura de fusión reapareció gradualmente durante un periodo de alrededor de 5 minutos más y la presión volvió finalmente al valor de partida previo.

### Ejemplo Comparativo 1 (CE-1)

Se limpió la extrusora usada en el Ejemplo 1 para metal base y se alimentó una mezcla de FP-B puro en las mismas condiciones de extrusión. La mezcla extruída presentó una fractura de fusión severa. En estas condiciones, se revistió un cable de cobre de 508  $\mu\text{m}$  (20 milésimas de pulgada) nominal a un diámetro promedio de 864  $\mu\text{m}$  (34 milésimas de pulgada). El cable resultante tenía un acabado áspero y un análisis posterior indicó que el diámetro bajó a 1,83 m (6 ft), la longitud del cable varió alrededor de  $\pm 102 \mu\text{m}$  ( $\pm 4$  milésimas de pulgada). El cable de cobre que se estaba revistiendo tenía por sí mismo una variación menor que  $\pm 2,5 \mu\text{m}$  ( $\pm 0,1$  milésimas de pulgada) que indica que la mayoría de la variación en la muestra del cable revestido estaba sucediendo dentro del revestimiento del fluoropolímero.

### 50 Ejemplo 2

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se preparó otra mezcla que contiene 5% de FP-A y 95% FP-B. Se alimentaron las dos resinas a la extrusora y se observó un efecto similar al del ejemplo 1. Después de que la mezcla había salido de la boquilla, se alimentó la extrusora solo con FP-B y el cobre se hiló a través de la boquilla y empezó el procedimiento de revestimiento del cable. Tanto las superficies interna como externa de la mezcla extruída estaban visiblemente libres de fractura de fusión. El cable resultante tenía un diámetro nominal de 864  $\mu\text{m}$  (34 milésimas de pulgada) con una variación de alrededor de  $\pm 12,7 \mu\text{m}$  ( $\pm 0,5$  milésimas de pulgada).

### 60 Ejemplo Comparativo 2 (CE-2)

El cable se preparó según CE-1, pero se ajustó la extrusora para descargar una temperatura de masa fundida de 404°C (760°F). La salida de la mezcla extruída era suave y la entrada tenía una apariencia congelada apenas visible que indica una fractura de fusión leve. El cable resultante tenía una variación del diámetro de alrededor de  $\pm 38 \mu\text{m}$  ( $\pm 1,5$  milésimas de pulgada).

## ES 2 316 612 T3

### Ejemplo 3

Una mezcla de FB de 5% de FP-A y 95% FP-B se compuso en estado reblandecido en una extrusora de dos husillos Berstorf y se extruyó en pelets. Los pelets tenían una apariencia opaca, blanca y la microscopía óptica reveló que el componente minoritario se dispersaba y distribuía bien dentro del fluoropolímero del componente principal. Una parte de esta mezcla se alimentó en una relación de 1 parte en peso de la mezcla con 4 partes de FP-B a la extrusora de revestimiento de cables, usada en el Ejemplo 1. La extrusora se hizo funcionar bajo condiciones similares a las del Ejemplo 1 y en 30 minutos la mezcla extruída de FP-B, que contenía 1% de FP-A del componente minoritario, estaba visiblemente libre de fractura de fusión. En contraste con el Ejemplo Comparativo 2, el cable resultante de este experimento tenía un acabado más fino y menos variación del diámetro. Las propiedades de tracción y alargamiento del cable se determinaron según el método de ensayo 444 de UL. Las muestras se ensayaron tanto antes como después del envejecimiento por calor (7 días a 232°C) y no mostraron ninguna desviación significativa de la muestra producida en el ejemplo comparativo 2. Esto indica que la presencia del componente minoritario no afectó negativamente a las propiedades mecánicas del FP del componente principal usado para revestir el cable.

### Ejemplos 4 hasta 11 y Ejemplos Comparativos 3 hasta 6

Los siguientes conjuntos de experimentos se llevaron a cabo para mostrar los cambios en la eficacia de la extrusión y/o cambios en la apariencia superficial de varias mezclas de fluoropolímeros. Los fluoropolímeros utilizados fueron tanto en forma de pelets como en polvo o en forma de pequeños cubos de alrededor del tamaño de los pelets. Las mezclas de fluoropolímeros se produjeron secando 5% en peso de un componente minoritario junto con 95% en peso de un componente principal y alimentando la mezcla a una extrusora de simple husillo Brabender equipada con una boquilla de varilla. La boquilla tenía un orificio de 2,9 mm de diámetro (0,1125 pulgadas) y se fijó con un calentador del orificio de la boquilla. Antes de extruir cualquiera de las mezclas, el componente principal de una mezcla dada se extruía primero por sí mismo. La velocidad de salida y los ajustes de temperatura de la extrusora y la boquilla se ajustaron hasta que el componente principal presentó una fractura de fusión severa tipo piel de tiburón. La mezcla de FP se extruyó después bajo las mismas condiciones y se observaron cambios en la presión y momento de torsión de la extrusión, o cambios en la apariencia de la mezcla extruída, en comparación con el componente principal. Entre cada experimento, el componente principal se extruyó por sí mismo para re-establecer las condiciones de partida. En algunos casos, la extrusora se desmontó y se limpió.

### Ejemplos 4 hasta 6

Véase los resultados en la Tabla 1

TABLA 1

Experimento	Principal	Minoritario	Temp. de masa fundida	% de disminución de la presión	Apariencia
Ex. 4	FP-B	FP-A	371	65	lisa, lechosa
Ex. 5	FP-B	FP-E	371	8	lisa, clara
Ex. 6	FP-B	FP-F	371	25	clara, lisa

### Ejemplo 7

Una mezcla de 5% FP-G y 95% FP-B se extruyó bajo las mismas condiciones del ejemplo 4 para demostrar la reivindicación del método del invento. La mezcla tenía una caída del 15% en la presión de extrusión comparada con FP-B. La mezcla extruída apareció libre de fractura de fusión, pero tenía una superficie áspera que se cree es causada por la pobre calidad de la dispersión en la mezcla de fluoropolímeros.

### Ejemplo Comparativo 3 (CE-3)

Una mezcla de 5% de un copolímero amorfo de VF2 y HFP (FP-H) y 95% FP-B se extruyó bajo las mismas condiciones del Ejemplo 4. La mezcla extruída era marrón y llena de burbujas.

## ES 2 316 612 T3

### Ejemplo 8

Una mezcla de fluoropolímeros de 5% de FP-J y 95% de FP-C se extruyó bajo las mismas condiciones del Ejemplo 4, excepto que se usó una temperatura de extrusión de 360°C. La mezcla extruída tenía una superficie lisa y era menos translúcida que FP-C.

### Ejemplo 9

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 8 excepto que se sustituyó el FP-J por el componente minoritario. Sucedió alrededor de una disminución del 20% en la presión de extrusión y la mezcla extruída era lisa y opaca.

### Ejemplo Comparativo 4

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 8 excepto que se sustituyó el FP-K por el componente minoritario. La mezcla extruída era marrón y contenía burbujas.

### Ejemplo 10

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 8 excepto que se sustituyó el FP-L por el componente minoritario y se sustituyó el FP-D por el componente principal. La temperatura de extrusión se seleccionó a 210°C y no se usó el calentador del orificio de la boquilla. El momento de torsión durante la extrusión era alrededor de 5% menor que el del FP-D solo. La mezcla extruída se fracturó en estado reblandecido y era lechosa en apariencia.

### Ejemplo 11

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10 excepto que se sustituyó el FP-M por el componente minoritario. El momento de torsión durante la extrusión era alrededor de 10% menor que el del FP-D solo. La mezcla extruída se fracturó en estado reblandecido y era clara en apariencia.

### Ejemplo Comparativo 5

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10 excepto que se sustituyó el FP-N por el componente minoritario. No hubo cambios en el momento de torsión o presión durante la extrusión. La mezcla extruída era transparente y la fractura de fusión apareció peor que en el del FP-D cuando se extruyó solo.

### Ejemplo Comparativo 6

Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo 10 excepto que se sustituyó el FP-H por el componente minoritario. No hubo cambios en el momento de torsión o presión durante la extrusión. La mezcla extruída era opaca y presentó fractura de fusión.

Debería entenderse que este invento no se limita excesivamente a las realizaciones ilustradas expuestas anteriormente en este contexto.

## REIVINDICACIONES

5 1. Una composición fluorotermoplástica procesable en estado reblandecido que comprende una cantidad principal de un primer fluoropolímero, en la que el primer fluoropolímero es un copolímero fluorinado semicristalino y una cantidad minoritaria de un segundo fluoropolímero eficaz para reducir los defectos de masa fundida en la composición, seleccionándose cada fluoropolímero de:

(a) un copolímero perfluorinado semicristalino;

10 (b) un fluoropolímero obtenido a partir de unidades interpolimerizadas de al menos un monómero esencialmente perfluorinado, al menos un monómero que contiene hidrógeno no fluorinado y opcionalmente perfluorobutil-etileno y/o menos que 1% en peso de otros monómeros parcialmente fluorinados;

15 (c) un fluoropolímero obtenido a partir de unidades interpolimerizadas de al menos un monómero parcialmente fluorinado y opcionalmente al menos un monómero esencialmente perfluorinado; y

20 (d) un copolímero amorfo de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno, en el que cuando el primer fluoropolímero se selecciona de (a), el segundo fluoropolímero es un fluoropolímero semicristalino seleccionado de (b) y/o (c); cuando el primer fluoropolímero se selecciona de (b), el segundo fluoropolímero se selecciona de (a), (c) y/o (d); y cuando el primer fluoropolímero es un copolímero seleccionado de (c), el segundo fluoropolímero se selecciona de (a), (b) y/o (d).

25 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el primer fluoropolímero comprende un copolímero de TFE con HFP y/o PAVE, en el que opcionalmente el nivel de HFP es de alrededor de 10 a alrededor de 20% en peso, y en el que opcionalmente el nivel de PAVE es de alrededor de 2 a alrededor de 10% en peso y en el que el segundo fluoropolímero comprende un fluoropolímero obtenido a partir de unidades interpolimerizadas de al menos un monómero esencialmente perfluorinado y al menos un monómero que contiene hidrógeno no fluorinado, y/o un fluoropolímero obtenido a partir de unidades interpolimerizadas de al menos un monómero parcialmente fluorinado y opcionalmente al menos un monómero esencialmente perfluorinado, en el que el monómero perfluorinado comprende TFE y/o HFP y el monómero que contiene hidrógeno no fluorinado comprende etileno y/o propileno.

30 3. La composición de la reivindicación 1, en la que el primer fluoropolímero se selecciona de (b), en la que opcionalmente el primer fluoropolímero se obtiene a partir de unidades interpolimerizadas de TFE y etileno, y opcionalmente HFP, PPVE-1 y/o PFBE y en la que opcionalmente el segundo fluoropolímero comprende un copolímero de TFE con HFP y/o PAVE.

35 4. La composición de la reivindicación 1, en la que el primer fluoropolímero se selecciona de (c), en la que opcionalmente el primer fluoropolímero comprende unidades interpolimerizadas de VF2 y uno o más de TFE, HFP y PAVE.

40 5. La composición de la reivindicación 4, en la que el primer fluoropolímero comprende unidades interpolimerizadas de TFE, HFP y de alrededor de 5 a alrededor de 20% en peso de VF2, y el segundo copolímero comprende unidades interpolimerizadas de etileno y/o propileno y TFE y/o HFP.

45 6. La composición de la reivindicación 1, en la que el segundo fluoropolímero comprende además un copolímero fluorinado amorfo obtenido a partir de unidades interpolimerizadas de perfluoro (alcoxi vinil) éter y un comonómero que puede estar parcial o totalmente fluorinado; y/o un copolímero fluorinado amorfo obtenido a partir de unidades interpolimerizadas de al menos 3 por ciento en moles (% en moles) de un monómero que contiene hidrógeno y perfluoro (alcoxi vinil) éter y/o perfluoro (alquil vinil) éter.

50 7. Una composición fluorotermoplástica procesable en estado reblandecido que comprende una cantidad principal de un primer copolímero fluorinado semicristalino y una cantidad minoritaria de un segundo fluoropolímero eficaz para reducir los defectos de masa fundida en la composición, siendo seleccionado el segundo fluoropolímero de:

55 (a) un copolímero fluorinado amorfo obtenido a partir de unidades interpolimerizadas de perfluoro (alcoxi vinil) éter y un comonómero que puede estar parcial o totalmente fluorinado; y/o

60 (b) menos del 5% en peso de un copolímero fluorinado amorfo obtenido a partir de unidades interpolimerizadas de al menos 3 por ciento en moles (% en moles) de un comonómero que contiene hidrógeno y perfluoro (alcoxi vinil) éter; en el que opcionalmente el segundo fluoropolímero comprende un comonómero que contiene hidrógeno seleccionado de fluoruro de vinilideno, trifluoroetileno, etileno, propileno y combinaciones de los mismos.

65 8. Un artículo que comprende la composición de una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, opcionalmente en la forma de un contenedor, película, manguera, tubería o revestimiento de cables.

## ES 2 316 612 T3

9. Un método para mejorar las propiedades de extrusión en una mezcla extruída que comprende

(a) mezclar una cantidad principal de un primer fluoropolímero semicristalino según una cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente y una cantidad minoritaria de un segundo fluoropolímero según una cualquiera de las reivindicaciones mencionadas anteriormente en una cantidad eficaz para mejorar las propiedades de extrusión en la composición, y

(b) procesar la mezcla en estado reblandecido para formar la mezcla extruída, en la que opcionalmente la cantidad minoritaria del segundo fluoropolímero comprende menos que alrededor de 1 parte en peso de la mezcla.

10. El método de la reivindicación 9, en el que la propiedad de extrusión mejorada se selecciona a partir de defectos de masa fundida reducidos, momento de torsión de la extrusora reducido, presión de extrusión reducida, propiedades superficiales mejoradas y combinaciones de los mismos.