

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 005 132**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/10** (2006.01)

**C08L 23/14** (2006.01)

**C08L 23/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2021 PCT/EP2021/079446**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.05.2022 WO22090104**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2021 E 21798384 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2024 EP 4237491**

54 Título: **Composiciones de poliolefinas obtenidas a partir de poliolefinas recicladas**

30 Prioridad:

**28.10.2020 EP 20204418**

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

**13.03.2025**

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.00%)  
Via Pontaccio 10  
20121 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**CAVALIERI, CLAUDIO;  
TROSSI, MAURO y  
CONSALVI, MARCO**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 3 005 132 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**

Composiciones de poliolefinas obtenidas a partir de poliolefinas recicladas

**5 Campo de la invención**

La presente descripción se refiere a composiciones de poliolefinas, en particular, composiciones de polipropileno, que contienen polipropileno reciclado que se puede usar en artículos moldeados por inyección. Las composiciones de poliolefinas según la presente descripción encuentran aplicación en el campo de la automoción y en artículos para el hogar, tales como maletas y contenedores.

**Antecedentes de la invención**

Las composiciones de poliolefina para este uso, en particular las maletas, se describen en el documento WO2006/067023 como compuestas del:

50 al 77 %, preferiblemente del 50 a menos del 70 %, de un polímero de propileno cristalino que tiene una cantidad de péntadas isotácticas (mmmm), medida mediante <sup>13</sup>C-RMN sobre la fracción insoluble en xileno a 25 °C, superior al 97,5 % molar y un índice de polidispersidad que oscila de 4 a 10, preferiblemente de 5 a 10, más preferiblemente de 5,5 a 10;

del 13 al 28 %, preferiblemente más del 15 al 28 %, de un copolímero elastomérico de etileno y propileno, teniendo el copolímero una cantidad de unidades recurrentes derivadas del etileno que varía del 30 al 70 %, preferiblemente del 35 al 60 %, y siendo parcialmente soluble en xileno a temperatura ambiente, teniendo la fracción polimérica soluble en xileno a temperatura ambiente un valor de viscosidad intrínseca que varía de 2 a 4 dl/g; y

del 10 al 22 %, y preferiblemente del 10 al 20 %, de polietileno que tiene un valor de viscosidad intrínseca que oscila de 1 a 3 dl/g y que contiene opcionalmente unidades recurrentes derivadas de propileno en cantidades inferiores al 10 %.

Las composiciones anteriormente mencionadas están dotadas de buena rigidez, resistencia a impactos y resistencia al blanqueamiento por tensión.

El documento WO 2018/206353 se refiere a composiciones que comprenden polipropileno reciclado. La composición comprende un copolímero heterofásico HECO-1 o HECO-2 que no corresponden a los componentes de la presente descripción.

El documento EP 3165473 se refiere a composiciones que comprenden polipropileno reciclado que contienen solo el 30 % en peso de polipropileno reciclado.

En términos generales, las composiciones de poliolefinas, aunque son apreciadas en términos de rendimiento, plantean preocupaciones en términos de sostenibilidad, con especial referencia al hecho de que su producción se basa en el uso de fuentes no renovables.

Como consecuencia, un intento común de mitigar el problema es el de usar, en composiciones poliolefinicas multicomponentes, cantidades variables de poliolefinas recicladas tales como polipropileno o polietileno.

La poliolefina reciclada se deriva de flujos de material de desecho posconsumo (PCW, por sus siglas en inglés) que se somete a varios pasos de separación de otros polímeros, como el PVC, el PET o el PS.

Uno de los problemas clave del reciclaje de las poliolefinas, especialmente cuando se trata de flujos de materiales procedentes de material de desecho posconsumo (PCW), es la dificultad de separar cuantitativamente el polipropileno (PP) del polietileno (PE) y viceversa. Por lo tanto, aunque se denominan PE reciclado (rPE) o PP reciclado (rPP), se ha descubierto que los productos disponibles en el mercado procedentes de fuentes de PCW son mezclas de PP y PE, alcanzando el componente menor hasta < 50 % en peso.

Este hecho, asociado a la presencia en el material reciclado de aditivos y componentes secundarios que pueden no ser totalmente adecuados para la aplicación en la que se supone que van a usarse, conduce a la consecuencia de que dichas mezclas de PP/PE recicladas pueden sufrir un deterioro de las propiedades mecánicas, ópticas y estéticas y presentan una escasa compatibilidad entre las principales fases del polímero durante el remoldeo. El resultado es una menor fiabilidad percibida de los artículos que provienen del uso de r-PP o r-PE debido al menor rendimiento de las composiciones de las que derivan.

Como consecuencia, se desaconseja rotundamente el uso de material reciclado en aplicaciones que requieren un nivel de alto rendimiento y se limita a aplicaciones de bajo costo y no exigentes.

El problema es aún más difícil de resolver en situaciones en las que se necesitan composiciones de polipropileno de alta fluidez. La fabricación de objetos de mayor tamaño mediante moldeo por inyección, de hecho, a menudo requiere calidades de polímero con mayor fluidez. Sin embargo, las composiciones poliméricas con mayor fluidez pueden implicar una degradación no deseada de las propiedades mecánicas, lo que hace que el objeto final no sea compatible para ciertas aplicaciones.

Se ha descubierto ahora de manera inesperada que determinadas formulaciones específicas basadas en polipropileno reciclado pueden utilizarse en la preparación de artículos moldeados por inyección de alta fluidez que tienen una excelente combinación de propiedades mecánicas y estéticas.

### Resumen de la invención

Por lo tanto, un objeto de la presente descripción es una composición de polipropileno que comprende (porcentaje en peso):

(a) del 55 al 85 %, preferiblemente del 60 al 80 %, más preferiblemente del 62 al 75 % de un polipropileno reciclado (r-PP);

(b) del 10 al 30 %, preferiblemente del 12 al 26 %, más preferiblemente del 15 al 25 % de un elastómero de poliolefina (POE) que es un copolímero de etileno-alfa-olefina seleccionado entre copolímeros C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, copolímeros C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y copolímeros C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> con una cantidad de etileno que oscila del 70 al 80 % en peso;

(c) del 3 al 12 %, preferiblemente del 4 al 10 %, más preferiblemente del 5 al 8 % de una composición que comprende

i) del 20 % al 90 % de un componente de polipropileno cristalino que contiene del 25 % al 75 % de una fracción A1 que tiene un caudal en estado fundido MFR<sup>I</sup> de 0,5 a 10 g/10 min., y del 75 % al 25 % de una fracción A2 que tiene un caudal en estado fundido MFR<sup>II</sup> tal que la relación MFR<sup>II</sup>/MFR<sup>I</sup> es de 30 a 2000; y en donde las fracciones A1 y A2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un homopolímero de propileno, un copolímero aleatorio de propileno que contiene hasta un 8 % de etileno y un copolímero aleatorio de propileno que contiene hasta un 8 % de al menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>; y

ii) del 10 % al 80 % de un componente copolimérico de etileno y propileno, conteniendo el copolímero del 10 al 70 % de etileno y, opcionalmente, cantidades menores de un dieno, siendo dicho copolímero soluble en xileno a temperatura ambiente y teniendo una viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de 3 a 9 dl/g, preferiblemente de 4 a 9 dl/g,

(d) del 1 al 6 % en peso de un material de relleno inorgánico;

teniendo la composición completa un valor del caudal en estado fundido (ISO 1133 230 °C/2,16 kg) que oscila de 10 g/10' a 50 g/10', preferiblemente de 18,0 g/10' a 50 g/10', más preferiblemente de 20 a 45 g/10', especialmente de 23 a 35 g/10', refiriéndose los porcentajes de (a) a (d) al peso total de la composición de polipropileno.

### Descripción detallada de la invención

El término "copolímero", tal como se usa en el presente documento, se refiere tanto a polímeros con dos unidades recurrentes diferentes como a polímeros con más de dos unidades recurrentes diferentes, tales como terpolímeros, en la cadena. Por "temperatura ambiente" y "temperatura ambiental" se entiende una temperatura de 25 °C.

Por el término "polipropileno cristalino" se entiende en la presente solicitud un polímero de propileno que tiene una cantidad de péntadas isotácticas (mmmm), medida mediante <sup>13</sup>C-RMN sobre la fracción insoluble en xileno a 25 °C, superior al 70 % molar; por polímero "elastomérico" se entiende un polímero que tiene una solubilidad en xileno a temperatura ambiente superior al 50 % en peso.

Las características de los componentes que forman la composición de polipropileno no están inextricablemente vinculadas entre sí. Esto significa que un determinado nivel de preferencia de una de las características no debe implicar necesariamente el mismo nivel de preferencia de las características restantes de los mismos componentes u otros diferentes. Por el contrario, en la presente descripción se pretende que cualquier componente (a) a (d) y cualquier intervalo preferido de características de los componentes (a) a (d) se puedan combinar con cualquier intervalo preferido de una o más de las características de los componentes (a) a (d) y con cualquier posible componente adicional, y sus características, descritos en la presente descripción.

El componente r-PP (a) comprende residuos plásticos de origen posindustrial o posconsumo. Preferiblemente, se origina a partir de residuos de envases de PP posconsumo (PCW), tales como, por ejemplo, botellas de detergente y champú, ollas para productos lácteos y bandejas para carne, etc. Las empresas de gestión de residuos pueden clasificar previamente los residuos de materia prima de PP. Una fuente de PP adecuada puede ser, por ejemplo, el material de desecho recolectado según las normas DSD324 (05-2012) y DSD324-1 (02-2016). La clasificación óptica

## ES 3 005 132 T3

también se puede utilizar para eliminar los polímeros no deseados, pero todavía puede producirse en cierta medida la contaminación por poliestireno o polietileno (PE) en el alimento, lo que impide su uso como el único componente polimérico de la composición.

- 5 El PP está disponible en tres familias diferentes de productos: homopolímeros de PP (PPh), copolímero aleatorio de PP (PPr) y copolímero de impacto de PP (o copolímero de PP heterofásico, PPC).

10 El material residual puede caracterizarse, por ejemplo, por proceder de las siguientes fuentes: (a) material laminar y película de extrusión, principalmente homopolímeros de PP (PPh) y copolímeros aleatorios de PP (PPr), prácticamente sin caucho (tal como, por ejemplo, polipropileno orientado biaxialmente (BOPP)); y (b) material moldeado por inyección, que es una mezcla de homopolímero de PP (PPh), copolímeros aleatorios de PP (PPr) y copolímero de impacto (PPC), que contiene aproximadamente un 15 % en peso de caucho.

15 El componente de PP reciclado (a) puede contener aproximadamente la mitad de material de envasado (BOPP) y la mitad de material moldeado por inyección que contiene caucho. Este material moldeado por inyección puede contener cauchos, tales como, por ejemplo, caucho C2-C3, elastómeros termoplásticos (TPE), monómeros de etileno-propileno-dieno (EPDM) o caucho de etileno-propileno (EPR).

20 La mezcla resultante del propio PP reciclado usado en la composición polimérica como componente (a) puede tener, por ejemplo, un contenido de caucho de entre el 1,5 y el 12 % en peso (caucho de material moldeado por inyección que contiene caucho; en donde el % en peso es relativo a la cantidad total de la mezcla del PP reciclado).

25 El PP reciclado (a) de la composición de polipropileno está compuesto preferiblemente por entre un 25 y un 75 % en peso de BOPP y entre un 25 y un 75 % en peso de material moldeado por inyección que contiene caucho; en donde el % en peso es relativo a la cantidad total de PP reciclado.

El PP reciclado está presente preferiblemente entre el 60 y el 80 %, más preferiblemente entre el 62 y el 75 % dentro de la composición de polímero; en donde el % en peso es relativo al peso total de la composición de polipropileno.

- 30 Si bien el caudal en estado fundido (ISO 1133 230 °C/2,16 kg) del PP reciclado no es crítico, generalmente puede oscilar de 5 a 150 g/10', preferiblemente de 8 a 120 g/10' y más preferiblemente de 40 a 100 g/10'.

35 El componente polimérico (b) comprende un elastómero de poliolefina (POE) tal como se define en la reivindicación 1.

El POE puede ser preferiblemente un copolímero C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o un copolímero C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> que contiene desde un 70 y un 80 % en peso de etileno, más preferiblemente entre un 73 y un 78 % en peso, con máxima preferencia entre un 74 y un 77 % en peso; en donde el % en peso de etileno es relativo al POE.

- 40 El POE usado en la presente descripción comprende preferiblemente un elastómero de etileno (C<sub>2</sub>) octeno (C<sub>8</sub>) obtenido mediante el uso de un catalizador basado en un compuesto metálico de transición de sitio único.

45 El POE tiene preferiblemente una densidad de entre 0,85 y 0,89 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente entre 0,855 y 0,885 g/cm<sup>3</sup>, con más preferencia entre 0,86 y 0,875 g/cm<sup>3</sup>.

El POE tiene preferiblemente un MFR de entre 0,3-1 g/10', más preferiblemente entre 0,4-0,7, con máxima preferencia entre 0,45-0,6 g/10' (190 °C, 2,16 kg).

- 50 Los POE están disponibles comercialmente. Ejemplos de POE son Infuse 9107, Infuse 9077 y Engage XLT8677 comercializados por Dow Chemical Company.

El POE está presente preferiblemente en una cantidad entre el 10 y el 30 %, preferiblemente entre el 12 y el 26 %, más preferiblemente entre el 15 y el 25 % de la composición de polipropileno.

- 55 El componente (c) de la composición de polipropileno contiene al menos dos componentes: un componente de polipropileno cristalino y un componente de copolímero. El componente de polipropileno cristalino (i) está presente en una cantidad que oscila del 20 al 90 %, preferiblemente del 30 al 80 %, con máxima preferencia del 50 al 80 % del peso total del componente (c). El componente copolimérico (ii) está presente en una cantidad del 80 al 10 %, preferiblemente del 70 al 20 %, con máxima preferencia del 50 al 20 % del peso total de la composición del componente (c), siendo la suma de los porcentajes de los componentes individuales igual al 100 por ciento.

60 Las fracciones A1 y A2, que forman el componente de polipropileno cristalino (i), pueden ser cada una un homopolímero de propileno, un copolímero aleatorio de propileno que contiene hasta el 8 %, preferiblemente del 0,2 al 5 % de etileno, o un copolímero aleatorio de propileno que contiene hasta el 8 %, preferiblemente del 1 al 8 %, de al menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> que se ajusta a la fórmula CH<sub>2</sub>=CHR, en donde R es un radical alquilo C<sub>i</sub>-C<sub>s</sub> lineal o

## ES 3 005 132 T3

ramificado o un radical arilo tal como fenilo. Las  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> ilustrativas incluyen 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, siendo particularmente preferido el 1-buteno.

5 Las fracciones A1 y A2 difieren entre sí en su peso molecular promedio, como se describe por su caudal en estado fundido. La fracción A1 tiene un peso molecular relativamente alto (caudal bajo en estado fundido MFR<sub>I</sub> de 0,5 a 10 g/10 min.) mientras que la fracción A2 tiene un peso molecular relativamente bajo (caudal alto en estado fundido). Esta relación se define por la relación MFR<sub>II</sub>/MFR<sub>I</sub>, que puede variar de 30 a 2000, preferiblemente de 40 a 2000, más preferiblemente de 50 a 1000, aún más preferiblemente de 60 a 500.

10 En general, el contenido de polímero que es insoluble en xileno a temperatura ambiente para las fracciones A1 y A2 no es inferior al 80 %, más preferiblemente no inferior al 85 % y, con máxima preferencia, no inferior al 90 % en peso. Para los homopolímeros de propileno, el contenido de polímero que es insoluble en xileno a temperatura ambiente no es inferior al 90 %, más preferiblemente no inferior al 95 % y, con máxima preferencia, no inferior al 97 % en peso, basado en el peso de la fracción individual.

15 El componente (ii) es un componente copolimérico de etileno y propileno que contiene del 10 al 70 % en peso de etileno y, opcionalmente, una cantidad menor de un dieno. El contenido de etileno del componente copolimérico oscila preferiblemente del 15 al 60 %, con máxima preferencia del 15 al 50 % en peso.

20 Los dienos adecuados incluyen butadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno y etilideno-norboneno-1. Cuando está presente, el dieno está normalmente en una cantidad del 0,5 al 10 % en peso con respecto al peso del componente copolimérico (ii).

25 El componente copolimérico (ii) es al menos parcialmente soluble en xileno a temperatura ambiente y tiene una viscosidad intrínseca en tetralina [ $\eta$ ] a 135 °C de 3 a 9 dl/g, preferiblemente de 4 a 9, más preferiblemente de 5 a 8, y con máxima preferencia de 5,5 a 7 dl/g.

30 El caudal en estado fundido de todo el componente (c) puede oscilar de 0,1 a 40 g/10 min, más preferiblemente de 0,3 a 15 g/10 min y más preferiblemente de 0,5 a 10 g/10'.

El componente (c) se puede preparar mezclando mecánicamente los componentes (i) y (ii) u obteniéndolo mediante una etapa de polimerización secuencial como se describe, por ejemplo, en el documento US-6.586.531 B2, cuya parte relevante se incorpora como referencia.

35 El componente (d) es un relleno inorgánico. Rellenos inorgánicos adecuados se pueden elegir del grupo que consiste en talco, fibra de vidrio, CaCO<sub>3</sub>, arcillas negro de carbón y mica. Entre ellos, se prefiere el talco. El talco puede, por ejemplo, no estar modificado y preferiblemente no tiene un revestimiento superficial o un tratamiento superficial. Preferiblemente, tiene un tamaño de partícula muy pequeño con un tamaño promedio inferior a 5  $\mu$ m.

40 En general, el componente (d) está comprendido del 1 al 6 % en peso, más preferiblemente presente en cantidades que oscilan del 2 al 4 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno. Dicha cantidad puede derivar total o parcialmente del relleno presente en el componente reciclado de la composición y/o añadirse como un relleno fresco en la preparación de la composición de polipropileno.

45 Como componente opcional, se puede usar un caucho SEBS.

50 Los cauchos SEBS son copolímeros en bloque de estireno-butadieno-estireno (parcialmente) hidrogenados. Pertenecen a la familia de los copolímeros de bloques estirénicos (SBC). Estos polímeros son copolímeros tribloque, que tienen estireno en ambos extremos de la cadena polimérica con un bloque interno de polibutadieno, poliisopreno o polibutadieno o poliisopreno hidrogenado.

Los copolímeros SEBS están disponibles comercialmente, por ejemplo con los nombres comerciales de Kraton y Tuftec, tales como, por ejemplo, Kraton SEBS G1657MS.

55 Si se usa, el SEBS está presente entre el 0,1 y el 4 % en peso, preferiblemente entre el 0,2 y el 3 % en peso, basado en el peso total de la composición de polipropileno.

60 La composición de polipropileno puede comprender además entre el 0,05 y el 10 % en peso, preferiblemente entre el 0,1 y el 8 % en peso, de aditivos.

Los aditivos pueden comprender polietilenos (por ejemplo, HDPE virgen o HDPE reciclado), PE injertados con anhídrido maleico (PEMA), PP injertados con anhídrido maleico (PPMA), estabilizantes, peróxidos, óxidos de calcio (CaO) o colorantes y agentes de depuración.

65 Ejemplos de PE son PE de alta densidad (HDPE), PE de baja densidad (LDPE) y PE lineal de baja densidad (LLDPE).

## ES 3 005 132 T3

Se puede añadir un ácido compatible con PP que tenga un grupo polar, tal como por ejemplo un PPMA.

Puede añadirse, por ejemplo, un PEMA, PE o PPMA, a la composición polimérica entre el 0,1 y el 2 % en peso, preferiblemente entre el 0,2 y el 1 % en peso, más preferiblemente entre el 0,4 y el 0,8 % en peso.

Se puede añadir un estabilizante, tal como, por ejemplo, mezclas maestras como Tosaf ME 833848, que es una mezcla de aproximadamente el 70 % en peso de LDPE con un estabilizador fenólico (Irganox B225) y un Irgafos. Normalmente, dicha mezcla maestra se añade en una cantidad entre el 0,2 y el 1,5 % en peso, preferiblemente entre el 0,3 y el 1,2 % en peso.

Se puede añadir un peróxido, en forma de un compuesto orgánico o mezcla maestra. El peróxido mejora el flujo del material y se puede usar para lograr un flujo en fundido deseado.

El peróxido puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo de Zebraflow T028, Zebraflow T0214 o Zebraflow T0318, que son mezclas maestras de un peróxido con una poliolefina. La cantidad específica de peróxido la determina el experto en la materia teniendo en cuenta el caudal en estado fundido de los componentes individuales, sus cantidades respectivas y el caudal en estado fundido final deseado. Como ejemplo, el peróxido puede representar del 2 al 10 % en peso de todo el paquete de aditivos.

Se puede añadir un CaO para inhibir la liberación de HCl. Se puede añadir también CaO como mezcla madre con, por ejemplo, LDPE. Se puede añadir, por ejemplo, CaO, en un intervalo entre el 0 y el 2 % en peso.

Se puede añadir, por ejemplo, un colorante negro a la composición polimérica entre el 0,1 y el 5 % en peso, preferiblemente entre el 1 y el 2 % en peso en forma de una mezcla de mezclas maestras.

Los agentes de depuración son compuestos que se usan para eliminar los compuestos volátiles durante el procesamiento de la composición. BYK 4200 es uno de los productos disponibles en el mercado.

En una realización preferida de la presente descripción, la composición de polipropileno consiste en los siguientes componentes:

(a) del 55 al 85 %, preferiblemente del 60 al 80 %, más preferiblemente del 62 al 75 % de un polipropileno reciclado (r-PP);

(b) del 10 al 30 %, preferiblemente del 12 al 26 %, más preferiblemente del 15 al 25 % de un elastómero poliolefinico (POE) tal como se define en la reivindicación 1;

(c) del 3 al 12 %, preferiblemente del 4 al 10 %, más preferiblemente del 5 al 8 % de una composición que comprende

i) del 20 % al 90 % de un componente de polipropileno cristalino que contiene del 25 % al 75 % de una fracción A1 que tiene un caudal en estado fundido MFR<sup>I</sup> de 0,5 a 10 g/10 min., y del 75 % al 25 % de una fracción A2 que tiene un caudal en estado fundido MFR<sup>II</sup> tal que la relación MFR<sup>II</sup>/MFR<sup>I</sup> es de 30 a 2000; y en donde las fracciones A1 y A2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un homopolímero de propileno, un copolímero aleatorio de propileno que contiene hasta un 8 % de etileno y un copolímero aleatorio de propileno que contiene hasta un 8 % de al menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>; y

ii) del 10 % al 80 % de un componente copolimérico de etileno y propileno, conteniendo el copolímero del 10 al 70 % de etileno y, opcionalmente, cantidades menores de un dieno, siendo dicho copolímero soluble en xileno a temperatura ambiente y teniendo una viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de 3 a 9, preferiblemente de 4 a 9 dl/g,

(d) del 1 al 6 % en peso de un material de relleno inorgánico;

(e) del 0,5 al 7 % en peso de aditivos;

teniendo la composición completa un valor del caudal en estado fundido (ISO 1133 230 °C/2, 16 kg) que oscila de 10 a 50 g/10', preferiblemente de 18,0 g/10' a 50 g/10', más preferiblemente de 20 a 45 g/10', y especialmente preferiblemente de 23 a 35 g/10', refiriéndose los porcentajes de (a), (b), (c), (d) y (e) al peso total de la composición de polipropileno.

La composición de polipropileno según la presente descripción tiene preferiblemente un módulo de flexión que oscila entre 800 y 1400 MPa, preferiblemente entre 810 y 1300 MPa.

La composición de polipropileno tiene preferiblemente una resistencia al impacto Charpy a 23 °C de 30 a 100 kJ/m<sup>2</sup>, más preferiblemente entre 40 y 80 kJ/m<sup>2</sup>. La resistencia al impacto Charpy a -20 °C oscila de 5 a 20 kJ/m<sup>2</sup>, más preferiblemente entre de 6 a 15 kJ/m<sup>2</sup>.

5 La composición de polipropileno de la presente descripción puede presentar una resistencia tensil con un rendimiento igual o superior a 15 MPa, un alargamiento con un rendimiento igual o superior al 10 %, una resistencia tensil a la rotura igual o superior a 10 MPa, y un alargamiento a la rotura igual o superior al 130 %, preferiblemente superior al 150 %.

La composición de polipropileno de la presente descripción se puede obtener mediante la mezcla mecánica de los componentes (a)-(d) y opcionalmente componentes y aditivos adicionales según técnicas convencionales.

10 El proceso de fabricación de la composición polimérica puede usar una extrusora en tándem de doble husillo que gira simultáneamente a la que se añaden los componentes (a-d) y, opcionalmente aditivos.

Los aditivos se pueden añadir en una extrusora de recuperación (primera extrusora) y en una extrusora de composición (segunda extrusora) de una extrusora en tándem.

15 La composición polimérica de polipropileno se puede presentar en forma de gránulos o escamas para su uso en la fabricación de artículos.

20 La composición polimérica de polipropileno, PP reciclado, de la presente descripción es adecuada para fabricar productos para uso a largo plazo, tales como, por ejemplo, cajas, bandejas, maletas o bienes de consumo.

Los artículos fabricados a partir de la composición polimérica se forman preferiblemente mediante moldeo por inyección o moldeo por soplado.

25 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar, y no para limitar, la presente descripción.

### Ejemplos

#### Caracterizaciones

30 Fracción soluble en xileno (XS) a 25 °C

35 Se introducen 2,5 g de polímero y 250 ml de xileno en un matraz de vidrio equipado con un refrigerador y un agitador magnético. La temperatura se eleva en 30 minutos hasta el punto de ebullición del disolvente. La solución transparente resultante se mantiene entonces a reflujo y se agita durante 30 minutos. El matraz cerrado se mantiene entonces durante 30 minutos en un baño de hielo y agua, y después en un baño de agua termostático a 25 °C durante 30 minutos. El sólido resultante se filtra en papel de filtrado rápido. Se vierten 100 ml del líquido filtrado en un recipiente de aluminio pesado previamente, que se calienta en una placa de calentamiento bajo un flujo de nitrógeno para eliminar el disolvente por evaporación. A continuación, el recipiente se mantiene en un horno a 80 °C a vacío hasta que se obtiene un peso constante. Después se calcula el porcentaje en peso del polímero soluble en xileno a temperatura ambiente.

45 El contenido de la fracción soluble en xileno se expresa como un porcentaje de los 2,5 gramos originales y luego, mediante la diferencia (complementaria al 100 %), el porcentaje insoluble en xileno (%);

El XS de los componentes B) y C) se calculó utilizando la fórmula:

$$XStot=WaXSA+WbXSB+WcXSC$$

50 donde Wa, Wb y Wc son la cantidad relativa de los componentes A, B y C, respectivamente, y (A+B+C=1).

#### Tasa de flujo de fusión (MFR)

55 Medida conforme a la norma ISO 1133 a 230 °C, con una carga de 2,16 kg a menos que se especifique de otro modo.

#### Viscosidad intrínseca (IV)

60 La muestra se disuelve en tetrahidronaftaleno a 135 °C y después se vierte en un viscosímetro capilar. El tubo del viscosímetro (tipo Ubbelohde) está rodeado por una camisa de vidrio cilíndrica; esta configuración permite el control de la temperatura con un líquido termostático circulante. El paso descendente del menisco se sincroniza mediante un dispositivo fotoeléctrico.

65 El paso del menisco por delante de la lámpara superior pone en marcha el contador que tiene un oscilador de cristal de cuarzo. El menisco detiene el contador al pasar por la lámpara inferior y se registra el tiempo de eflujo: este se convierte en un valor de viscosidad intrínseca mediante la ecuación de Huggins (Huggins, M.L., J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 2716) siempre que se conozca el tiempo de flujo del disolvente puro en las mismas condiciones

## ES 3 005 132 T3

experimentales (mismo viscosímetro y misma temperatura). Se usa una única solución de polímero para determinar  $[\eta]$ .

Índice de polidispersidad:

5 Determinado a una temperatura de 200 °C mediante el uso de un reómetro de placas paralelas modelo RMS-800 comercializado por RHEOMETRICS (EE. UU.), que funciona a una frecuencia de oscilación que aumenta de 0,1 rad/s a 100 rad/seg. Del módulo de convergencia se puede derivar el PI mediante la ecuación:

$$10 \quad P.I. = 105/G_c$$

en la que  $G_c$  es el módulo de convergencia que se define como el valor (expresado en Pa) al que  $G' = G''$ , en el que  $G'$  es el módulo de almacenamiento y  $G''$  es el módulo de pérdida.

15 Contenido de etileno (C2)

$^{13}\text{C}$  RMN de copolímeros de propileno/etileno

20 Los espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN se adquirieron en un espectrómetro Bruker AV-600 equipado con criosonda, que funcionaba a 160,91 MHz en el modo de transformación de Fourier a 120 °C.

25 El pico del carbono  $S_{\beta\beta}$  (nomenclatura según "Monomer Sequence Distribution in Ethylene-Propylene Rubber medida mediante  $^{13}\text{C}$  RMN. 3. Use of Reaction Probability Mode" C. J. Carman, R. A. Harrington y C. E. Wilkes, *Macromolecules*, 1977, 10, 536) se usó como referencia interna a 29,9 ppm. Las muestras se disolvieron en 1,1,2,2-tetracloroetano- $d_2$  a 120 °C con una concentración del 8 % en peso/volumen. Cada espectro se adquirió con un pulso de 90°, 15 segundos de retraso entre los pulsos y CPD para eliminar el acoplamiento 1H- $^{13}\text{C}$ . Se almacenaron 512 transitorios en 32.000 puntos de datos utilizando una ventana espectral de 9000 Hz.

30 Las asignaciones de los espectros, la evaluación de la distribución de las tríadas y la composición se realizaron con arreglo a Kakugo ("Determinación por RMN de carbono 13 de la distribución de secuencias de monómeros en copolímeros de etileno-propileno preparados con tricloruro de  $\delta$ -titanio-cloruro de dietilaluminio", M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma y T. Miyatake, *Macromolecules*, 1982, 15, 1150) usando las siguientes ecuaciones:

$$35 \quad \begin{aligned} PPP &= 100 T_{\beta\beta}/S & PPE &= 100 T_{\beta\delta}/S & EPE &= 100 T_{\delta\delta}/S \\ PEP &= 100 S_{\beta\beta}/S & PEE &= 100 S_{\beta\delta}/S & EEE &= 100 (0,25 S_{\gamma\delta} + 0,5 S_{\delta\delta})/S \\ S &= T_{\beta\beta} + T_{\beta\delta} + T_{\delta\delta} + S_{\beta\beta} + S_{\beta\delta} + 0,25 S_{\gamma\delta} + 0,5 S_{\delta\delta} \end{aligned}$$

40 El porcentaje molar del contenido de etileno se evaluó usando la siguiente ecuación:

$$E\% \text{ mol} = 100 * [PEP + PEE + EEE]$$

El porcentaje en peso del contenido de etileno se evaluó usando la siguiente ecuación:

$$45 \quad E\% \text{ en peso} = \frac{100 * E\% \text{ mol} * MW_E}{E\% \text{ mol} * MW_E + P\% \text{ mol} * MW_P}$$

50 donde el P% mol es el porcentaje molar del contenido de propileno, mientras que  $MW_E$  y  $MW_P$  son los pesos moleculares del etileno y el propileno, respectivamente.

El producto de la relación de reactividad  $r_1 r_2$  se calculó con arreglo a Carman (C.J. Carman, R. A. Harrington y C.E. Wilkes, *Macromolecules*, 1977; 10, 536) como:

$$55 \quad r_1 r_2 = 1 + \left( \frac{EEE + PEE}{PEP} + 1 \right) - \left( \frac{P}{E} + 1 \right) \left( \frac{EEE + PEE}{PEP} + 1 \right)^{0,5}$$

60 La tacticidad de las secuencias de propileno se calculó como contenido en mm a partir de la relación entre el PPP  $mmT_{\beta\beta}$  (28,90-29,65 ppm) y el  $T_{\beta\beta}$  total (29,80-28,37 ppm).

El contenido de etileno C2 del componente b2 se midió midiendo el contenido de C2 en el componente B) y luego se calculó usando la fórmula  $C2_{tot} = X_{b1} C2_{b1} + X_{b2} C2_{b2}$ , en la que  $X_{b1}$  y  $X_{b2}$  son las cantidades de los componentes b1 y b2 en la composición.

65 Muestras para las pruebas mecánicas

## ES 3 005 132 T3

Las muestras se han obtenido de acuerdo con la norma ISO 1873-2:2007.

La **prueba de impacto de Charpy** se determina de acuerdo con las normas ISO 179-1eA e ISO 1873-2

**Alargamiento al rendimiento:** medida según la norma ISO 527.

**Alargamiento a la rotura:** medido según la norma ISO 527

**Tensión de rotura:** medida según la norma ISO 527.

**Módulo de tracción** según la norma ISO 527-2,

Punto de fusión y punto de cristalización

El punto de fusión se midió usando un instrumento DSC según la norma ISO 11357-3, a una velocidad de barrido de 20 °C/min tanto en refrigeración como en calentamiento, con una muestra de un peso entre 5 y 7 mg, bajo un flujo de N<sub>2</sub> inerte. Calibración de instrumentos realizada con indio.

### Ejemplos

Materiales

El PP reciclado usado en los ejemplos tiene un MFR de 70 g/10' y una densidad de 0,915 g/cm<sup>3</sup>.

El componente POE (b) utilizado fue Infuse 9077

El componente (c) es la composición preparada según el ejemplo 4 del documento US-6.586.531 B2

Como componente (d) se usó HM05 comercializado por IMI Fabi SPA-Italia (T2).

Talco como estabilizador se usó TOSAF al 0,75 % en peso.

El paquete de aditivos contenía una mezcla estabilizadora convencional (Irgafos 168/Irganox 1010), ZebraFlow T028 como peróxido y BYK4200 como agente de depuración.

En el ejemplo comparativo 1, se usó una composición polimérica disponible en el mercado basada en material reciclado que tenía un MFR de 14 g/10' y que no contenía el componente (c).

Tabla 1

Ej	rPP	POE	Comp. (c)	Talco	Aditivos
Ej 1	68 % en peso	20 % en peso	6 % en peso	3 % en peso	3 %

Tabla 2 - Propiedades de las composiciones finales

Ejemplos y ejemplos comparativos	1	C1	C2
MFR, g/10 min	28	14	
Módulo tensil, MPa	740	750	
Resistencia tensil al rendimiento, MPa	16,1	18	
Alargamiento al rendimiento, %	11,1	13	
Resistencia tensil a la rotura, MPa	14,4	14	
Alargamiento a la rotura, %	490	75	
Charpy kJ/m <sup>2</sup>	a 23 ° C	44,6	45
	a 0 ° C	-	
	a -20 ° C	7,5	

## ES 3 005 132 T3

Los datos anteriores muestran que las composiciones de la presente descripción que se basan en una gran cantidad de material reciclado ofrecen propiedades mecánicas similares o incluso mejores (más de seis veces mayor alargamiento a la rotura) que las de las composiciones basadas en material reciclado pero que no contienen el componente (c).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polipropileno que comprende (porcentaje en peso):
  - 5 (a) del 55 al 85 % de un polipropileno reciclado (r-PP);
  - (b) del 10 al 30 %, de un elastómero poliolefínico (POE) que es un copolímero de etileno-alfa-olefina seleccionado de entre copolímeros C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, copolímeros C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y copolímeros C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> con una cantidad de etileno que oscila del 70 al 80 % en peso;
  - 10 (c) del 3 al 12 %, de una composición que comprende
    - i) del 20 % al 90 % de un componente de polipropileno cristalino que contiene del 25 % al 75 % de una fracción A1 que tiene un caudal en estado fundido MFR<sup>I</sup>, medido según la norma ISO 1133 a 230 °C con una carga de 2,16 kg, de 0,5 a 10 g/10 min, y del 75 % al 25 % de una fracción A2 que tiene un caudal en estado fundido MFR<sup>II</sup>, medido según la norma ISO 1133 a 230 °C con una carga de 2,16 kg, tal que una relación MFR<sup>II</sup>/MFR<sup>I</sup> es de 30 a 2000; y en donde las fracciones A1 y A2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un homopolímero de propileno, un copolímero aleatorio de propileno que contiene hasta un 8 % de etileno y un copolímero aleatorio de propileno que contiene hasta un 8 % de al menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>; y
    - 15 ii) del 10 % al 80 % de un componente copolimérico de etileno y propileno, conteniendo el copolímero del 10 al 70 % de etileno y, opcionalmente, cantidades menores de un dieno, siendo dicho copolímero soluble en xileno a temperatura ambiente y teniendo una viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de 3 a 9 dl/g;
    - 20 d) del 1 al 6 % en peso de un material de relleno inorgánico; la composición completa tiene un valor de velocidad de flujo de fusión (ISO 1133 230 °C/2,16 kg) que oscila de 10 g/10 min a 50 g/10 min; refiriéndose los porcentajes de (a) a (d) al peso total de la composición de polipropileno.
2. Las composiciones de polipropileno conforme a la reivindicación 1, en las que:
  - 30 el componente (a) oscila del 60 al 80 %, en peso;
  - el componente (b) oscila del 12 al 26 % en peso;
  - 35 el componente (c) oscila del 4 al 10 % en peso;
  - el componente (d) oscila del 2 al 4 % en peso.
3. Las composiciones de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente de PP reciclado (a) tiene un contenido de caucho de entre el 1,5 y el 12 % en peso.
4. Las composiciones de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que tienen una tasa de flujo de fusión (ISO 1133 230 °C/2,16 kg) que oscila de 20 a 45 g/10 min.
5. Las composiciones de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente (b) tiene una densidad que oscila de 0,85 a 0,89 y un caudal en estado fundido (190 °C/2,16 kg norma ISO 1133-1) de 0,3 a 1 g/10'.
6. Las composiciones de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente (c) contiene del 30 al 80 % del componente (i) y el MFR de sus fracciones A1 y A2 es tal que la relación MFR<sup>II</sup>/MFR<sup>I</sup> oscila de 40 a 2000.
7. Las composiciones de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el componente (c) contiene del 20 al 70 % del componente (ii) que tiene una viscosidad intrínseca  $[\eta]$  a temperatura ambiente de 5 a 8.
8. Las composiciones de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el caudal en estado fundido de todo el componente (c) oscila de 0,3 a 15 g/10 min.
9. Las composiciones de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el componente (d) se selecciona de entre talco, fibra de vidrio, CaCO<sub>3</sub>, arcillas negro de carbón y mica.
10. La composición de polipropileno según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el componente (d) es talco con un tamaño medio de partícula inferior a 5  $\mu$ m.
11. La composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el componente (d) está presente en una cantidad que oscila del 2 al 4 % en peso.

## ES 3 005 132 T3

12. La composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende además un paquete de aditivos.
- 5 13. La composición de polipropileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que tiene una resistencia al impacto de Charpy a 23 °C 30-100 kJ/m<sup>2</sup>, y presenta una resistencia a la tracción en el límite elástico igual o superior a 15 MPa, un alargamiento en el límite elástico igual o superior al 10 %, una resistencia a la tracción en el momento de la rotura igual o superior a 10 MPa, y un alargamiento en el momento de la rotura igual o superior al 130 %.
- 10 14. Un artículo moldeado por inyección fabricado a partir de una composición según las reivindicaciones 1 a 13.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65