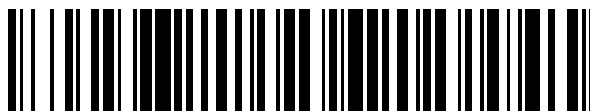


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 950 562**

51 Int. Cl.:

C08J 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2018 PCT/EP2018/080091**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2019 WO19091886**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2018 E 18796930 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2023 EP 3710531**

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

30 Prioridad:

13.11.2017 EP 17201376

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

11.10.2023

73 Titular/es:

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Pontaccio 10
20121 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**DE PALO, ROBERTO y
CAVALIERI, CLAUDIO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 950 562 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 obtenidas a partir de poliolefinas recicladas

5 Campo de la invención

La presente divulgación se refiere a composiciones obtenidas a partir de poliolefinas recicladas que contienen una composición que comprende un copolímero de propileno etileno como compatibilizante.

10 Antecedentes de la invención

Las poliolefinas, en particular el polietileno y el polipropileno, se consumen cada vez más en grandes cantidades para muchas aplicaciones, incluido el envasado de alimentos y otros productos, fibras, componentes de automóviles y una gran variedad de artículos manufacturados. Sin embargo, dicho uso masivo de poliolefinas está creando una preocupación en cuanto al impacto ambiental de los materiales residuales generados después del primer uso.

De hecho, actualmente grandes cantidades de materiales plásticos residuales provienen de la recuperación diferencial de residuos plásticos municipales, constituidos principalmente por envases flexibles (película fundida, película soplada y película BOPP), envases rígidos, botellas moldeadas por soplado y envases moldeados por inyección. A través de una etapa de separación de otros polímeros, tales como PVC, PET o PS, se obtienen dos fracciones poliolefínicas principales, a saber, los polietilenos (en particular, HDPE, LDPE, LLDPE) y los polipropilenos (homopolímeros, copolímeros aleatorios, copolímeros heterofásicos).

Uno de los problemas clave en el reciclaje de poliolefinas, especialmente cuando se trata de flujos de material de residuos después del consumo (PCW) es la dificultad de separar cuantitativamente polipropileno (PP) y polietileno (PE). Se ha encontrado que los reciclados comerciales de fuentes de PCW generalmente contienen mezclas de PP y PE, alcanzando el componente menor hasta < 50 % en peso.

Tales mezclas de PP/PE recicladas normalmente sufren de propiedades mecánicas y ópticas deterioradas, tienen mal rendimiento en olor y sabor y generalmente sufren de mala compatibilidad entre las fases de polímero principales, lo que da como resultado tanto una resistencia al impacto como una resistencia a la desviación del calor limitadas. Tal rendimiento inferior se debe en parte a que el PE, con su menor rigidez y punto de fusión, forma la fase continua incluso a concentraciones de PP de hasta el 65 % debido a la viscosidad normalmente más alta de los componentes de PE en PCW.

Estos inconvenientes normalmente excluyen la aplicación para piezas de alta calidad, y solo permiten el uso en aplicaciones de bajo coste y no exigentes.

Se han realizado algunas investigaciones para mejorar la compatibilidad entre PP y PE. Según Wei Zhu et al.; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 58, p. 515-521 (1995) la adición de copolímero de etileno-propileno como compatibilizante a mezclas de polipropileno y polietileno puede remediar la situación de alta incompatibilidad hasta cierto punto y que el caucho de etileno-propileno (EPR) o el caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) puede mejorar sustancialmente la tenacidad de las mezclas, pero a expensas del deterioro de los módulos y la resistencia a la tracción.

El documento WO2013075241 A1 también divulga un método de uso de caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) o un copolímero aleatorio de etileno-propileno (EP-RACO) como compatibilizante para las mezclas de plástico reciclado.

Ahora se ha encontrado que una composición que comprende polímeros a base de propileno y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) puede usarse como compatibilizante para esta mezcla permitiendo mejores propiedades especialmente para la producción de películas.

Sumario de la invención

55 La presente divulgación se refiere a composiciones de poliolefinas que comprenden:

T1) 70-95 % en peso, un componente de poliolefina que contiene:

60 a1) desde 30 % en peso al 70 % en peso de un polímero basado en propileno que tiene un contenido de propileno superior a 60 % en peso;

a2) desde 30 % en peso al 70 % en peso de un polímero basado en etileno que tiene un contenido de etileno superior a 70;

65 siendo la suma de a1) y a2), referida al peso total de a1) y a2), 100;

T2) 5-30 % en peso preferiblemente de un copolímero de propileno etileno que contiene de 2.0 % en peso a 10.0 % en peso; de unidades derivadas de etileno y que tienen el caudal de fluidez (230 °C/2.16 kg) que oscila de 0.5 a 20.0 g/10 min, y que tiene una fracción soluble en xileno a 25 °C inferior al 20 % en peso

5 siendo la suma de la cantidad de T1) y T2), referida al peso total de T1) y T2), 100;

Descripción detallada de la invención

La presente divulgación se refiere a composiciones de poliolefinas que comprenden:

10 T1) 70-95 % en peso, preferiblemente 75-90 % en peso; más preferiblemente desde 77 % en peso a 85 % en peso de un componente de poliolefina que contiene:

15 a1) desde 30 % en peso a 70 % en peso preferiblemente desde 40 % en peso a 60 % en peso más preferiblemente desde 45 % en peso a 55 % en peso de un polímero basado en propileno que tiene un contenido de propileno superior a 60 % en peso; preferiblemente superior a 70 % en peso; más preferiblemente superior a 80 % en peso incluso más preferiblemente superior a 90 % en peso

20 a2) desde 30 % en peso a 70 % en peso preferiblemente desde 40 % en peso a 60 % en peso más preferiblemente desde 45 % en peso a 55 % en peso de un polímero basado en etileno que tiene un contenido de etileno superior a 70 preferiblemente superior a 75 % en peso; más preferiblemente superior a 80 % en peso incluso más preferiblemente superior a 90 % en peso; siendo la suma de a1) y a2), referida al peso total de a1) y a2), 100;

25 T2) 5-30 % en peso, preferiblemente 10-25 % en peso; más preferiblemente desde 15 % en peso a 23 % en peso de un copolímero de propileno etileno que contiene de 2.0 % en peso a 10.0 % en peso; preferiblemente de 3.0 % en peso a 8.0 % en peso, más preferiblemente de 4.2 % en peso a 7.3 % en peso de unidades derivadas de etileno y que tienen un caudal de fluidez (230 °C/2.16 kg) que oscila de 0.5 a 20.0 g/10 min, preferiblemente de 1.0 a 15.0 g/10 min, más preferentemente de 1.3 a 9.2 g/10 min aún más preferentemente de 1.3 a 3.1 g/10 min y que tiene una fracción soluble en xileno a 25 °C inferior al 20 % en peso.

30 siendo la suma de la cantidad de T1) y T2), referida al peso total de T1) y T2), 100.

la composición de poliolefina se puede usar ventajosamente para la producción de películas, incluidas películas fundidas, sopladas y biorientadas mono o multicapa con una reducción del número de geles en las películas.

35 El componente T1) es preferiblemente una mezcla de una mezcla de polipropileno reciclado y mezcla de polietileno.

Más preferiblemente, el componente a1) es un homopolímero de propileno que contiene desde 0 a 5 % en peso de comonomeros que son unidades derivadas de olefina, preferiblemente unidades derivadas de alfa olefinas que tienen desde 2 a 10 átomos de carbono tales como unidades derivadas de etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; siendo preferido el etileno, más preferiblemente se usa homopolímero de propileno.

45 Más preferiblemente, el componente a2) es un homo o copolímero de etileno que contiene desde 0 a 20 % en peso de comonomeros que son unidades derivadas de olefinas, preferiblemente unidades derivadas de alfa olefinas que tienen desde 3 a 10 átomos de carbono tales como unidades derivadas de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; siendo preferidos el 1-buteno y 1-hexeno.

50 El componente T2) es un copolímero comercial de propileno y etileno como, por ejemplo, calidad RC1908 y RC 1809 vendidos por LyondellBasell.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar, pero no limitar, la presente divulgación.

Ejemplos

55 Caracterizaciones

Fracción soluble en xileno (XS) a 25 °C

60 Solubilidad en xileno: Determinada de la siguiente manera:

Se introducen 2.5 g de polímero y 250 ml de xileno en un matraz de vidrio equipado con refrigerador y agitador magnético. La temperatura se eleva en 30 minutos hasta el punto de ebullición del disolvente. La solución transparente resultante se mantiene luego a reflujo y se agita durante 30 minutos. A continuación, el matraz cerrado se mantiene durante 30 minutos en un baño de hielo y agua, luego en un baño de agua termostático a 25 °C, durante 30 minutos. El sólido resultante se filtra sobre papel de filtro rápido. Se vierten 100 ml del líquido filtrado en un recipiente de aluminio previamente pesado, que se calienta sobre una placa calefactora bajo flujo de nitrógeno para eliminar el disolvente

por evaporación. A continuación, el recipiente se mantiene en una estufa a 80 °C al vacío hasta obtener un peso constante. Luego se calcula el porcentaje en peso de polímero soluble en xileno a temperatura ambiente.

5 El contenido de la fracción soluble en xileno se expresa como porcentaje de los 2.5 gramos originales y luego, por diferencia (complementario al 100 %), el porcentaje de insoluble en xileno (%).

Tasa de flujo de fusión (MFR)

10 Medido según la norma ISO 1133 a 230 °C con una carga de 2.16 kg.

Viscosidad intrínseca (IV)

15 La muestra se disuelve en tetrahidronaftaleno a 135 °C y luego se vierte en un viscosímetro capilar. El tubo del viscosímetro (tipo Ubbelohde) está rodeado por una cubierta cilíndrica de vidrio; esta configuración permite el control de la temperatura con un líquido termostático circulante. El paso hacia abajo del menisco está cronometrado por un dispositivo fotoeléctrico.

20 El paso del menisco por delante de la lámpara superior pone en marcha el contador que dispone de un oscilador de cristal de cuarzo. El menisco detiene el contador cuando pasa por la lámpara inferior y se registra el tiempo de salida: este se convierte en un valor de viscosidad intrínseca a través de 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 experimentales (mismo viscosímetro y misma temperatura). Se usa una sola solución de polímero para determinar $[\eta]$.

Contenido de etileno en los copolímeros

25 Los espectros ^{13}C RMN se adquirieron en un espectrómetro Bruker AV-600 equipado con una sonda criogénica, que funcionaba a 160.91 MHz en modo de transformada de Fourier a 120 °C.

30 El pico del carbono $S_{\beta\beta}$ (nomenclatura según "Monomer Sequence Distribution in Ethylene-Propylene Rubber Measured by ^{13}C NMR. 3. Use of Reaction Probability Mode", C. J. Carman, R. A. Harrington and C. E. Wilkes, *Macromolecules* 70, 536 (1977)) 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 % p/v. Cada espectro se adquirió con un pulso de 90°, 15 segundos de retraso entre pulsos y desacoplamiento de pulso compuesto (CPD) para eliminar cualquier acoplamiento ^1H - ^{13}C . Se almacenaron 512 transitorios en puntos de datos 32K usando una ventana espectral de 9000 Hz.

35 Las asignaciones de los espectros, la evaluación de la distribución de la tríada y la composición se realizaron según Kakugo ("Carbon-13 NMR Determination of Monomer Sequence Distribution in Ethylene-Propylene Copolymers Prepared with δ -Titanium Trichloride-Diethylaluminum Chloride", M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma and T. Miyatake, *Macromolecules* 15, 1150(1982)) usando las siguientes ecuaciones:

40

$$\text{PPP} = 100 T_{\beta\beta}/S \quad \text{PPE} = 100 T_{\beta\delta}/S \quad \text{EPE} = 100 T_{\delta\delta}/S$$

$$\text{PEP} = 100 S_{\beta\beta}/S \quad \text{PEE} = 100 S_{\beta\delta}/S \quad \text{EEE} = 100 (0.25 S_{\gamma\delta} + 0.5 S_{\delta\delta})/S$$

$$S = T_{\beta\beta} + T_{\beta\delta} + T_{\delta\delta} + S_{\beta\beta} + S_{\beta\delta} + 0.25 S_{\gamma\delta} + 0.5 S_{\delta\delta}$$

El porcentaje molar de contenido de etileno se determinó usando la siguiente ecuación:

45 $E\% \text{ mol} = 100 * [\text{PEP} + \text{PEE} + \text{EEE}]$. Adicionalmente, el porcentaje en peso del contenido de etileno se determinó mediante la siguiente ecuación:

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

ES 2 950 562 T3

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

5 El producto de la proporción de reactividad $r_1 r_2$ se calculó según Carman (C.J. Carman, R.A. Harrington and C.E. Wilkes, *Macromolecules* 70, 536 (1977)) como:

$$r_1 r_2 = 1 + \left(\frac{EEE + PEE}{PEP} + 1 \right) - \left(\frac{P}{E} + 1 \right) \left(\frac{EEE + PEE}{PEP} + 1 \right)^{0.5}$$

La tacticidad de las secuencias de propileno se calculó como contenido en mm a partir de la proporción de PPP mm $T_{\beta\beta}$ (28.90-29.65 ppm) y la $T_{\beta\beta}$ total (29.80-28.37 ppm)

10 Producción del componente T1

Con el fin de simular la composición de poliolefina reciclada de residuos, se ha obtenido una mezcla de 50 % en peso de hostalen GF 9055 F, un polietileno comercial de alta densidad vendido por LyondellBasell y 50

15 % en peso de Moplen HP561R, un homopolímero de polipropileno vendido por LyondellBasell.

El componente T1 se ha mezclado con diversos copolímeros a base de propileno y se ha obtenido una película fundida con la composición resultante, las composiciones y el número de gel de la película se indican en la tabla 1.

20 **Tabla 1**

Ej		Comp 1	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Comp 2	Comp 3
T1	% en peso	100		80		80	80
T2							
<i>Clyrell Rc1890</i>	% en peso		20				
<i>Clyrell Rc1908</i>	% en peso				10		
<i>Clyrell Rc1908</i>	% en peso			20			
Adflex X500F	% en peso	0				20	
Hifax x1956A	% en peso	0					20
Número de gel <200 mu	1/m ²	728	75	60	68	77	851

Adflex X500F es una composición heterofásica vendida por LyondellBasell que típicamente se utiliza en aplicaciones de moldeo por inyección y películas fundidas coextruidas.

Clyrell RC1890 es un copolímero aleatorio de polipropileno vendido por LyondellBasell que tiene una MFR de 7.0 g/10 min, un contenido de etileno del 6.1 % en peso y una fracción soluble en xileno inferior al 20 % en peso

Clyrell RC1908 es un copolímero aleatorio de polipropileno vendido por LyondellBasell que tiene una MFR de 1.7 g/10 min, un contenido de etileno del 6.1 % en peso y una fracción soluble en xileno inferior al 20 % en peso

Hifax X 1956 A es una calidad de polipropileno heterofásico TPO (poliolefina termoplástica) vendido por LyondellBasell

25 La prueba de recuento de geles se ha llevado a cabo sobre en un diámetro de la línea de extrusión Collin de película fundida con un solo tornillo de 25 mm con las siguientes características:

Tornillo simple L/D 25

Perfil de temperatura

30 Cilindros 200 (cerca de la tolva) -> 230 °C (al final de la extrusora, antes de la entrada a la boquilla)

Boquilla 240 °C

Ancho de la boquilla 150 mm

35 Cilindro de enfriamiento 30 °C

ES 2 950 562 T3

Velocidad de la película 3.0 m/min

Espesor de la película 50 micrómetros

5 Área inspeccionada 1 m²

Unidad de recuento de gel OCS FS5 en una franja de 4 cm de ancho

10 El alargamiento a la rotura de las películas fundidas de los ejemplos 1-2 y los ejemplos comparativos 1-3 se ha medido en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (TD) según la norma ASTM D 882 en la tabla 2. El hecho de que para los ejemplos 1-2 los valores de alargamiento a la rotura en las dos direcciones es comparable es un indicador de que la mezcla ha sido compatibilizada.

Tabla 2

15

	Alargamiento a la rotura % MD	Alargamiento a la rotura % TD
Ej. Comp. 1	1110	7
Ej. 1	1290	1070
Ej. 3	1220	880
Ej. Comp. 2	1190	7

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliolefina que comprende:
- 5 T1) 70-95 % en peso, un componente de poliolefina que contiene:
- a1) desde 30 % en peso a 70 % en peso de un polímero basado en propileno que tiene un contenido de propileno superior a 60 % en peso;
- 10 a2) desde 30 % en peso a 70 % en peso de un polímero basado en etileno que tiene un contenido de etileno superior a 70;
- siendo la suma de a1) y a2), referida al peso total de a1) y a2), 100;
- 15 T2) 5-30 % en peso de un copolímero de propileno y etileno que contiene de 2.0 % en peso a 10.0 % en peso; de unidades derivadas de etileno y con un caudal de fluidez (230 °C/2,16 kg) que oscila entre 0.5 y 20.0 g/10 min, y con una fracción soluble en xileno a 25 °C inferior al 20 % en peso.
- 20 siendo la suma de la cantidad de T1) y T2), referida al peso total de T1) y T2), 100;
2. Las composiciones de poliolefina según la reivindicación 1, en las que el componente T2 contiene desde 3.0 % en peso a 8.0 % en peso de unidades derivadas de etileno.
- 25 3. Las composiciones de poliolefina según las reivindicaciones 1 o 2, en las que el componente T2 contiene desde 4.2 % en peso a 7.3 % en peso de unidades derivadas de etileno.
4. Las composiciones de poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en las que el componente T2 tiene un caudal de fluidez que oscila desde 1.0 y 15.0 g/10 min.
- 30 5. Las composiciones de poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en las que el componente T2 tiene un caudal de fluidez que oscila desde 1.3 a 9.2 g/10 min.
6. Las composiciones de poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en las que la composición de poliolefina tiene un caudal de fluidez (230 °C/2.16 kg) comprendido entre 0.5 y 25 g/10 m;
- 35 7. Las composiciones de poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en las que el componente a1) oscila desde 45 % en peso a 55 % en peso y el componente a2) desde 40 % en peso a 60 % en peso.
8. Las composiciones de poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en las que el componente T1) es una mezcla de una mezcla de polipropileno y de polietileno reciclados.
- 40 9. Las composiciones de poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en las que el componente a1) es homopolímero de propileno que contiene desde 0 a 5 % en peso de comonómeros que son unidades derivadas de olefina.
- 45 10. Las composiciones de poliolefina según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en las que a2) es un homo o copolímero de etileno que contiene desde 0 a 20 % en peso de comonómeros que son unidades derivadas de olefina.
- 50 11. Una película que comprende las composiciones de poliolefina de las reivindicaciones 1-10.
12. La película según la reivindicación 11, que es una película fundida, soplada o biorientada, monocapa o multicapa.