

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 078**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/10** (2006.01)

**C08L 23/12** (2006.01)

**C08L 23/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.03.2013 PCT/IB2013/000570**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO13150357**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2013 E 13722045 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2834302**

54 Título: **Formulación de polímero termoplástico que contiene poliamidas/EVOH y poliolefinas, uso y productos de la misma**

30 Prioridad:  
**03.04.2012 WO PCT/IB2012/000676**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.06.2017**

73 Titular/es:  
**IGAP S.P.A. (100.0%)  
Via Aldo Moro 1/D, Frazione Cogozzo  
46019 Viadana (MN), IT**

72 Inventor/es:  
**DINUNZIO, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:  
**TORNER LASALLE, Elisabet**

ES 2 617 078 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

Formulación de polímero termoplástico que contiene poliamidas/EVOH y poliolefinas, uso y productos de la misma.

Antecedentes de la invención

5 La presente invención versa sobre una formulación de polímero termoplástico que contiene poliamidas/EVOH y poliolefinas, sobre el uso y sobre los productos de esta formulación.

10 En particular, la invención versa sobre una formulación de polímero termoplástico que contiene poliamidas (PA) y/o EVOH (alcohol etileno-vinílico) en combinación con poliolefinas que comprenden al menos un polipropileno. Más en particular, la presente invención versa sobre una formulación termoplástica en la que el o los componentes de PA y/o EVOH derivan de desechos de producción de películas barrera multicapa que, en general, son para ser usadas con productos alimentarios.

Descripción de la técnica anterior

15 Los desechos industriales descritos anteriormente se obtienen en la etapa inmediatamente posterior al acoplamiento de las capas de películas simples producidas con los diferentes polímeros usados (habitualmente PA, PE, PP, EVOH) para obtener la película barrera multicapa (de dos o más capas), es decir, durante la etapa de corte de la película multicapa para reducir la anchura de producción de la misma a las anchuras comerciales requeridas para los diferentes usos posibles. La etapa de corte genera recortes y desperdicios que son recogidos para su reutilización; sin embargo, después del laminado ya no es posible separar los diferentes componentes de la película para volver a obtener PA, polietileno (PE), polipropileno (PP) y EVOH reutilizables individualmente, y los desechos deben ser usados tal cual.

20 En general estos desechos industriales son sometidos a un procedimiento de "densificación" seguido por "peletización" o "granulación" y luego son vendidos nuevamente.

Los desechos tienen algunas características negativas, que limitan la reutilización de los mismos como material termoplástico:

25 a) la presencia en el material, por ejemplo los microgránulos o gránulos individuales, de diferentes polímeros con compatibilidad deficiente (en particular, pero no exclusivamente, cuando hay PA presentes);

30 b) la variabilidad de las formulaciones químicas que estos desechos industriales pueden tener en un mismo lote de material; es decir, los tipos y las cantidades de polímeros en el material pueden variar según el origen del material y su uso previsto como película;

c) la variabilidad de la cantidad de los mismos componentes químicos, en los microgránulos individuales o en los gránulos individuales;

35 d) la "blandura" particular de estos desechos industriales;

e) el hecho de que, cuando se mezclan y se moldean con poliolefinas normales, los desperdicios dan al producto final una superficie estéticamente inaceptable y también características físicas inaceptables (fragilidad, envejecimiento más rápido y similares).

40 Debido a los problemas anteriormente expuestos, dichos materiales de desecho han sido usados esencialmente como combustible para alimentar procesos de cogeneración de energía. También es conocido el uso de estos materiales de desecho como aditivos en formulaciones termoplásticas, pero solo en la cantidad máxima del 7,00% en peso en mezclas de polímeros usadas para producir placas o planchas por extrusión y en la cantidad máxima del 5,00% en peso para la composición de mezclas de polímeros para ser usadas para el moldeo por inyección de productos tales como recipientes para el transporte de fruta o cajas y productos similares con bajos requisitos estéticos y técnicos.

45 Si se superan los umbrales máximos del 7,00% y del 5,00%, ello causa la pérdida de los requisitos técnicos mínimos para el producto obtenido por la mezcla termoplástica; por ejemplo, en el caso de las cajas para fruta, hay una resistencia insuficiente del fondo y de los lados de la caja, que se rompe bajo la carga.

50 El documento JP 09310259 da a conocer una formulación termoplástica para crear fibras que comprenden un homopolímero de PP con MFR2 de 30 g/10 min, HDPE y un 40% de EVOH; las fibras creadas con los anteriores materiales, coinyectadas lado a lado según se muestra en las figuras, son fácilmente divididas cuando la fibra es tratada, por ejemplo, mediante chorros de agua a presión elevada para proporcionar fibras más finas.

55 El solicitante llevó a cabo ensayos de moldeo con los materiales anteriormente mencionados en presencia de agentes compatibilizantes de los polímeros presentes en la formulación; estos agentes se basan generalmente en poliolefinas o polímeros acrílicos no polares y son conocidos por su uso en la producción de películas multicapa, en

particular en presencia de varias capas de película laminadas entre sí. Estos ensayos también dieron resultados negativos, tanto con compatibilizantes ya presentes en el material como con compatibilizantes añadidos a la mezcla que ha de ser moldeada.

5 El objeto de la presente invención es resolver los problemas anteriormente mencionados y proporcionar una formulación, es decir, una amalgama o mezcla que contiene PA y/o EVOH y poliolefinas, en particular los materiales de desecho expuestos anteriormente, obtenida de películas multicapa que contienen PA y/o EVOH y poliolefinas, estando presentes dichos materiales recuperados en cantidades superiores al 7%, que puede ser usada para moldear productos capaces de satisfacer requisitos normales estéticos y técnicos. En la formulación de la invención, los polímeros se mezclan entre sí y no pueden ser separados mecánicamente como en el documento JP 09310259  
10 mencionado anteriormente.

Otro objeto de la presente invención es obtener una formulación o amalgama o mezcla adecuada para el moldeo, en particular el moldeo por inyección, con costes más competitivos con respecto a los que pueden ser obtenidos con el uso de polipropileno cargado con un material mineral de carga de  $\text{CaCO}_3$  de bajo coste.

15 Un objeto adicional de la invención es obtener formulaciones adecuadas para producir mesas, sillas y muebles dotados de las cualidades superficies estéticas requeridas y capaces de satisfacer los oportunos estándares técnicos europeos UNIEN necesarios para la certificación de los productos para un uso doméstico o comunitario.

Sumario de la invención

Estos objetos se logran con la presente invención, que versa sobre una mezcla de polímeros según la reivindicación 1.

20 En particular, esta mezcla usa con ventaja desechos industriales que contienen dos o más de PE, PA, PP, EVOH; más en particular, los desechos se seleccionan entre los basados en PE + PA, PP + PA, PP + PE + PA, y PP + EVOH y PP + PA + EVOH. La cantidad de material de desecho de reciclado en la formulación de la invención está preferentemente en el intervalo del 10 al 70% en peso sobre el peso total de la formulación. Un material ejemplar de reciclado contiene PP+PA y/o PE+PA y/o PP+PE+PA.

25 Las PA pueden estar cargadas de fibra de vidrio; además, puede haber presentes también compatibilizantes entre los diversos polímeros. Estos compatibilizantes pueden estar presentes en los desechos usados en el procedimiento de laminado de las películas y/o pueden ser añadidos durante la etapa de preparación de la formulación para contribuir a la acción del homopolímero de PP de baja viscosidad en la formulación.

30 El homopolímero de PP tiene la función de "adhesivo" entre los diversos componentes poliméricos de la formulación y, con este fin, el homopolímero de PP tiene un MFI en el intervalo entre 15 y 50 (g/10 min) medido según la norma ASTM 1238L, preferentemente 20 a 50 (g/10 min), siendo lo más preferible que  $\text{MFI} = 30-35$ , prefiriéndose 35. La cantidad de homopolímero de PP con el MFI descrito que ha de ser usado es la cantidad suficiente para compatibilizar los diversos componentes de la mezcla y obtener una formulación que pueda ser inyectada o extrudida y capaz de dar un producto que tenga las características superficiales y mecánicas requeridas. En general,  
35 la cantidad de homopolímero de PP con función compatibilizante es al menos el 15% en peso, está preferentemente en el intervalo del 15% al 50% o del 20% al 50% en peso sobre el peso final de la formulación, preferentemente entre el 25% y el 40% en peso, y siendo lo más preferible entre el 30% y el 35%.

40 Según una realización de la invención, el módulo elástico del homopolímero de PP que ha de usarse está entre  $1200 \text{ N/cm}^2$  y  $1600 \text{ N/cm}^2$ . En caso de que se precise aumentar los rendimientos técnicos y funcionales de los productos acabados, o de que se tenga que reducir el peso del producto manteniendo los mismos rendimientos técnicos y funcionales, tiene preferentemente un valor de al menos  $1700 \text{ N/cm}^2$ , estando más preferentemente en el intervalo de  $1700$  a  $2300 \text{ N/cm}^2$ ; un valor preferido es  $2100 \text{ N/cm}^2$ .

La cantidad de las PA está en general en el intervalo del 1 al 20% en peso, preferentemente del 1 al 15%.

45 En algunos tipos de materiales de desecho las PA están ausentes y son sustituidas por EVOH, que está presente en la formulación final de la invención en una cantidad entre el 0,05% y el 2,0% en peso, preferentemente entre el 0,06% y el 0,67% en peso. Se prefieren las PA al EVOH como polímeros adicionales en la composición.

50 Las poliolefinas presentes en la formulación, además del homopolímero de PP con función "compatibilizante" descrito anteriormente, se seleccionan preferentemente de PE y PP, tanto homopolímeros como copolímeros. En particular, se prefiere el uso de homopolímeros o copolímeros de PP cargados con materiales minerales de carga, tales como  $\text{CaCO}_3$  o talco, que generalmente tienen un MFI adecuado para el tipo de moldeo requerido, por ejemplo moldeo por inyección. Los MFI adecuados están, por ejemplo, entre 8 y 12.

55 Según se ha expuesto anteriormente, la formulación comprende un (co)polímero de PP diferente del homopolímero anteriormente mencionado con un MFI en el intervalo de 15 a 50. La cantidad de (co)polímero de PP en la formulación según la invención está preferentemente entre el 15% y el 40%, preferentemente del 20 al 40%, en peso sobre el peso final de la formulación, siendo lo más preferible que esté entre el 20% y el 35%. Según se ha

mencionado, el (co)polímero de PP, es decir, el homopolímero o copolímero, está en general cargado con un material mineral de carga, preferentemente carbonato cálcico o talco; la cantidad de material de carga en el PP está preferentemente entre el 15% y el 45% en peso, dependiendo de las características finales requeridas para la parte moldeada obtenida de la formulación de la invención y de la presencia de cualquier otro material de carga en los materiales de desecho usados y en función de la cantidad de PA en dichos materiales de desecho. Por lo tanto, la cantidad total de material mineral de carga sobre el peso total de la formulación de la invención está entre el 3% y el 18% en peso sobre el peso total de la formulación, preferentemente del 10 al 16%, siendo lo más preferible entre el 10% y el 15% en peso.

También es posible usar otros materiales de carga, además de  $\text{CaCO}_3$  y talco; en particular, es posible usar madera en forma de partículas adecuadas para procedimientos de moldeo por extrusión o inyección; en el caso de materiales de carga de madera, la cantidad de material de carga puede llegar al 18% en peso de madera sobre el peso total de la formulación. En caso de que se use un material de carga de madera, la cantidad de materiales de desecho usados para la formulación disminuye de forma sustancialmente correspondiente; en otras palabras, si, por ejemplo, se añade un 10,00% en peso de madera, la cantidad de PA/EVOH más desechos de polímeros disminuye, por ejemplo, del 33% al 23%. Además, según las características específicas del artículo que haya de ser moldeado, es posible reducir el porcentaje de PP cargado con carbonato cálcico, en beneficio de un aumento equivalente del porcentaje de homopolímero de PP con un MFI de 15-50, y posiblemente incluso de eliminar totalmente el PP cargado con material mineral de carga. Esto se debe a que tanto el material de carga orgánico de madera como el material mineral de carga compiten en la rigidización de la estructura; la inflexibilidad o rigidez debe ser graduada en función del artículo específico que haya de producirse para evitar excesos no deseados.

Preferentemente, si hay presente material de carga de madera, se granulan el homopolímero de PP cargado con madera con un MFI 15-50 (o 20-50) y de PP cargado con carbonato cálcico antes de que los gránulos así obtenidos sean mezclados con los desechos industriales de la invención.

El PE presente en la formulación es, en general, el contenido en los desechos industriales que haya de reciclarse y también puede no estar presente. La cantidad total de PE, incluyendo el PE de baja densidad y el PE presente como aditivo o compatibilizante en el material de desecho de películas multicapa, puede llegar hasta el 35-40% en peso sobre el peso total de la formulación polimérica.

Resumiendo, una formulación típica contendrá (en peso sobre el peso total de la formulación): 15-50% de homopolímero de PP con un MFI en el intervalo de 15 a 50 (g/10 min) medido según la norma ASTM 1238L; 15-40% de (co)polímero de PP, incluyendo al menos un material de carga; 10-70% de un material de desecho que comprende poliolefinas, PA y/o EVOH. En una realización ejemplar, el módulo elástico del homopolímero de PP es encuentra entre 1200 y 1600  $\text{N/cm}^2$ ; según se ha dicho, si es preciso incrementar los rendimientos técnicos y funcionales de los productos, o si es preciso reducir el peso de los productos manteniendo los mismos rendimientos técnicos y funcionales, tiene preferentemente un valor de al menos 1700  $\text{N/cm}^2$ , estando más preferentemente en el intervalo de 1700 a 2300  $\text{N/cm}^2$ ; un valor preferido es 2100  $\text{N/cm}^2$ .

De hecho, se halló sorprendentemente que las propiedades mecánicas finales de un producto obtenido mediante una formulación de la invención en la que el homopolímero de PP tiene el MFI expuesto anteriormente y un módulo elástico elevado son equivalentes a las propiedades correspondientes (por ejemplo, resistencia al impacto) de los productos obtenidos sin usar materiales de desecho y adoptando PP virgen con el mismo módulo elástico elevado. Esto da como resultado la ventaja de que se puede fabricar un producto con menos material y seguir satisfaciendo los requisitos para dicho objeto. Como ejemplo, la cantidad de material necesario para producir una típica silla de jardín (que puede satisfacer los estrictos requisitos de seguridad para las sillas) puede reducirse de 2,5 kg a 2,0 kg.

La invención también versa sobre productos moldeados con la formulación expuesta anteriormente, según la reivindicación 12.

Un objeto adicional de la invención es un procedimiento de reciclado de materiales de desecho a partir de la producción de películas multicapa, según la reivindicación 16.

Otro objeto adicional de la invención es el uso de un homopolímero de polipropileno con un índice de fluidez (MFI) en el intervalo entre 15 y 50 (o 20-50) como compatibilizante entre los materiales de desecho de la producción de películas laminadas y materiales poliméricos adicionales, y también como compatibilizantes entre PA, EVOH, PP, PE en la producción de dichas películas, según se describe en la reivindicación 18.

La invención tiene numerosas ventajas con respecto a la técnica anterior.

En primer lugar, permite el uso de los materiales termoplásticos de desecho citados como componentes de una formulación termoplástica en cantidades que superan el 10%, preferentemente que superan el 20% en peso y en una cantidad que llega a aproximadamente el 35% en peso sobre la formulación final, con respecto a la técnica anterior, que se detiene al 5% para formulaciones para ser usadas en el moldeo por inyección.

Esto supone una ventaja considerable desde un punto de vista medioambiental.

Además, la invención permite una drástica reducción en los costes de producción de los productos moldeados obtenidos con la formulación de la invención, con igualdad de todas las características estructurales y estéticas.

Una ventaja adicional es la posibilidad de incorporar en la formulación un material de carga a base de madera, por ejemplo harina de madera o astillas para moldeo, hasta una cantidad del 18% en peso sobre el peso total sin que el material de carga a base de madera cause los problemas presentes en la técnica anterior, que hace uso de formulaciones convencionales.

Descripción de ejemplos de realizaciones

A continuación, se expondrán estas y otras ventajas con referencia a realizaciones proporcionadas a título de ejemplos no limitantes.

10 Ejemplo 1: Reutilización industrial en una mezcla de desechos industriales de tipo PE PA

Los desechos de PE PA sometidos a ensayo en forma de gránulos tienen un porcentaje mínimo del 3,00% y el porcentaje máximo del 45,00% de PA en peso. Las PA presentes son fundamentalmente amorfas, pero también pueden ser cristalinas, o también pueden estar presentes en ambas formas. Las PA también pueden estar presentes en la forma de PA cargadas con fibra de vidrio. Los ensayos realizados dieron resultados positivos con un contenido de material de carga de fibra de vidrio entre el 0,00% y el 3,00% de la composición total de los desechos industriales de tipo PE PA. Para simplificar, el porcentaje del material de carga de fibra de vidrio estará incluido en el porcentaje de composición referido al porcentaje de las PA. Por lo tanto, los desechos industriales de tipo gránulo de PE PA usados para los ensayos estuvieron caracterizados por un porcentaje mínimo del 3,00% y un porcentaje máximo del 45,00% de PA; por lo tanto, por un porcentaje mínimo del 55,00% y por un porcentaje máximo del 97,00% de PE.

20 El porcentaje de PE incluye la presencia de PE en cualquier forma, incluyendo PE de baja densidad, o los compatibilizantes y/o los modificadores de impacto para PA a base de PE.

Se obtuvieron resultados óptimos con la producción, mediante mezclado y secado/deshumectación, a temperatura de 80°, en silos convencionales de mezclado y de secado, de una mezcla de moldeo en forma de gránulos con la siguiente composición (la composición porcentual indicada es siempre en peso, igual que todos los valores porcentuales proporcionados anteriormente y los que se proporcionarán posteriormente en la presente descripción):

- 33,33% (1 parte) de desechos industriales en gránulos de tipo PE PA (con los límites de composición especificados anteriormente);
- 33,33% (1 parte) de homopolímero de polipropileno en gránulos con un MFI de 35 (g/10 min, ASTM 1238L);
- 33,33% (1 parte) de polipropileno cargado hasta el 40,00% con material mineral de carga de CaCO<sub>3</sub>, en gránulos.

Esto da una mezcla de polímeros usada para el procedimiento de moldeo por inyección con un contenido de:

- 1,00% < PA < 15,00% (que puede tener un máximo del 1,00% de material de carga de fibra de vidrio);
- 18,33% < PE < 32,33%, incluyendo PE de baja densidad y compatibilizantes y/o modificadores de impacto para PA a base de PE;
- 33,33% de homopolímero de polipropileno con MFI 35;
- 20,01% de homopolímero o copolímero de polipropileno derivado de polipropileno cargado hasta el 40,00% con material mineral de carga de CaCO<sub>3</sub> en forma de gránulos;
- 13,32% de material mineral de carga de CaCO<sub>3</sub>.

45 Se obtuvieron los mismos excelentes resultados con polipropileno cargado hasta el 40,00% con talco, de nuevo en forma de gránulos.

El procedimiento de mezclado en tres partes, junto con la etapa anterior de secado/deshumectación a 80° resultó efectivo para alcanzar los siguientes objetos técnicos necesarios:

- por una parte, el 33,33% de homopolímero con un índice de MFI de 35 proporciona la mezcla con el efecto compatibilizante/adhesivo necesario para superar y neutralizar las grandes incompatibilidades con respecto al procedimiento de inyección de PE, PA y PP combinados; a la vez, hace posible superar, en parte, la delicadeza y la naturaleza gomosa de los desechos industriales de PE PA sometidos a ensayo, en la amplia variabilidad, sometidos a los únicos límites explicados anteriormente, de estos mismos materiales de desecho de PE PA;

– proporciona una base compatibilizante suficiente para la presencia, junto con los desechos industriales de tipo PE PA, de una cantidad sustancial (33,33%) de PP cargado hasta el 40,00% con material mineral de carga de bajo coste, que contribuye para la parte restante a la rigidización final de la estructura del artículo obtenido.

5 En este ejemplo, y también en todos los ejemplos siguientes, también se obtuvieron buenos resultados bajando el índice del homopolímero de polipropileno usado desde un índice de 35 a 20 o, viceversa, subiéndolo hasta un índice de 40.

10 Además, se obtuvieron resultados que oscilaban entre buenos y suficientes limitando, en la mezcla, el porcentaje de homopolímero de polipropileno con un índice de 20 a 40 del porcentaje óptimo del 33,33% al porcentaje mínimo del 25,00%, con un aumento correspondiente y equilibrado, por una parte, del porcentaje de desechos industriales de PE PA presentes, y, por otra, del polipropileno cargado con material mineral de carga de bajo coste.

15 Por último, también se obtuvieron buenos resultados reduciendo el porcentaje de la carga mineral de  $\text{CaCO}_3$  del 40,00% hasta un mínimo del 25,00% en el polipropileno cargado en forma de gránulos. La presencia de homopolímero de polipropileno con un índice de 20 a 40 en cantidades por encima del 33,33% produce resultados óptimos, pero no es económicamente significativa, ya que da un coste rápidamente creciente por kilo de la mezcla usada.

Según se ha señalado, el mismo procedimiento general ilustrado anteriormente también resultó efectivo en la investigación y en los ensayos llevados a cabo en desechos industriales de tipo PP PA, PP PE PA y de tipo PP EVOH y PP PA EVOH.

Ejemplo 2: Reutilización industrial en una mezcla de desechos industriales de tipo PP PA

20 Se usa el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1.

Los desechos de PP PA sometidos a ensayo en forma de gránulos tienen un porcentaje máximo del 2,00% de fibra de vidrio en las PA. Los desechos de PP PA de tipo gránulos, usados para los ensayos, se caracterizan por un porcentaje mínimo del 5,00%, y por un porcentaje máximo del 30,00% de PA; por lo tanto, por un porcentaje mínimo del 70,00% y por un porcentaje máximo del 95,00% de PP.

25 El porcentaje de PP incluye la presencia de PP en cualquier forma, incluyendo PP orientado, que normalmente puede formar la capa más externa de la película barrera multicapa original y adhesivos a base de PP, igual que el porcentaje de las PA incluye cualquier presencia de material de carga de fibra de vidrio.

30 El mezclado y el secado o la deshumectación de una mezcla de moldeo en forma de gránulos, se llevó a cabo a la temperatura de 80°, en silos convencionales de mezclado y de secado, de una mezcla de moldeo en forma de gránulos con la siguiente composición en peso:

– 33,33% de desechos industriales en forma de gránulos de tipo PP PA (según se ha definido anteriormente);

– 33,33% de homopolímero de polipropileno en forma de gránulos con un índice de 35 (MFI = 35);

35 – 33,33% de polipropileno cargado hasta el 40,00% con material mineral de carga de  $\text{CaCO}_3$ , en forma de gránulos.

Esto da una mezcla de polímeros usada para el procedimiento de moldeo por inyección con un contenido de:

40 – 1,67% < PA < 10,00% en las diferentes formas descritas anteriormente (teniendo en cuenta que, del máximo del 10,00%, es posible tener un máximo del 9,33% de PA verdaderas y un máximo del 0,67% de material de carga de fibra de vidrio);

– 23,33% < PP < 31,66%, incluyendo el PP orientado y los adhesivos y/o los modificadores de impacto para PA a base de PP;

45 – 33,33% de homopolímero de polipropileno con MFI= 35;

– 20,01% de homopolímero o copolímero de polipropileno derivado de polipropileno cargado hasta el 40,00% con material mineral de carga de  $\text{CaCO}_3$  en forma de gránulos;

50 – 13,32% de material mineral de carga de  $\text{CaCO}_3$ .

Ejemplo 3: Reutilización industrial en una mezcla de desechos industriales de tipo PP EVHO y PP PA EVOH

Como tercera etapa, el procedimiento general expuesto anteriormente fue sometido a ensayo con desechos industriales de tipo PP EVOH y de tipo PP PA EVOH. Las películas multicapa de tipo PP EVOH y de tipo PP PA EVOH son usadas cuando debe inhibirse por completo y no meramente regularse el intercambio gaseoso. Con este

fin, se coloca en la película multicapa una capa delgada producida con EVOH (también denominado EVA). El EVOH sustituye totalmente las PA o es usado en sustitución parcial de las PA.

5 Los desechos de PP EVOH y PP PA EVOH en gránulos sometidos a ensayo se caracterizan por un porcentaje mínimo del 0,00% (en el caso de PP EVOH) y por un porcentaje máximo del 29,80% de PA (en el caso de PP PA EVOH). Las PA presentes son fundamentalmente amorfas, pero también pueden ser cristalinas, o también pueden estar presentes en ambas formas. Las PA también pueden estar presentes en la forma de PA cargadas con fibras de vidrio hasta el 1,99% de la composición total de los desechos industriales de tipo PP PA EVOH. El porcentaje del material de carga de fibra de vidrio estará incluido en el porcentaje de composición referido a las PA. Por lo tanto, los desechos industriales de tipo PP EVOH y PP PA EVOH en gránulos usados para los ensayos se caracterizan por un porcentaje mínimo del 0,00% (en el caso de PP EVOH) y por un porcentaje máximo del 29,80% de PA (en el caso de PP PA EVOH). También se caracterizan por un porcentaje mínimo del 0,20% y por un porcentaje máximo del 2% de EVOH, tanto si los desechos industriales son de tipo PP+EVOH como si son desechos industriales de tipo PP+PA+EVOH. Por último, tienen un porcentaje mínimo del 68,20% y un porcentaje máximo del 99,80% de PP (en el caso de PP + EVOH).

15 El porcentaje de PP incluye la presencia de PP en cualquier forma, incluyendo PP orientado, que normalmente puede formar la capa más externa de la película barrera multicapa original y adhesivos y/o modificadores de impacto para PA a base de PP (los modificadores de impacto para PA a base de PP solo pueden estar presentes en los desechos industriales de tipo PP PA EVOH), igual que el porcentaje de las PA incluye cualquier presencia de material de carga de fibra de vidrio.

20 Se obtuvieron resultados óptimos mezclando y secando/deshumectando, a la temperatura de 80°, en silos convencionales de mezclado y de secado, una mezcla de moldeo en forma de gránulos con la siguiente composición en peso:

– 33,33% de desechos industriales en forma de gránulos de tipo PP EVOH o PP PA EVOH (con los límites de composición especificados anteriormente);

25 – 33,33% de homopolímero de polipropileno en forma de gránulos con un índice de 35;

– 33,33% de polipropileno cargado hasta el 40,00% con material mineral de carga de CaCO<sub>3</sub>, en forma de gránulos.

30 Esto da una mezcla de polímeros usada para el procedimiento de moldeo por inyección con un contenido de:

– 0,00% (en el caso de PP EVOH) < PA < 9,93% (en el caso de PP PA EVOH) en las diferentes formas descritas anteriormente (con un máximo del 0,66% de material de carga de fibra de vidrio);

35 – 0,067% < EVOH < 0,67% (tanto en PP EVOH como en PP PA EVOH);

– 22,73% < PP < 33,26%, incluyendo el PP orientado y los adhesivos a base de PP y/o los modificadores de impacto para PA a base de PP (esto solo en el caso de PP PA EVOH);

40 – 33,33% de homopolímero de polipropileno con MFI= 35;

– 20,01% de homopolímero o copolímero de polipropileno derivado de polipropileno cargado hasta el 40,00% con material mineral de carga de CaCO<sub>3</sub> en forma de gránulos;

– 13,32% de material mineral de carga de CaCO<sub>3</sub>.

45 Ejemplo 4: Reutilización industrial en una mezcla de desechos industriales de tipo PP PE PA

Se sometieron a ensayo desechos de tipo PP PE PA con el procedimiento anterior.

50 Los desechos de PP PE PA en gránulos sometidos a ensayo tienen un porcentaje mínimo del 20,00% y un porcentaje máximo del 40,00% de PA, un porcentaje mínimo del 20,00% y un porcentaje máximo del 40,00% de PE y un porcentaje mínimo del 20,00% y un porcentaje máximo del 60,00% de PP. Las PA presentes son fundamentalmente amorfas, pero también pueden ser cristalinas, o también pueden estar presentes en ambas formas. Las PA también pueden estar presentes en la forma de PA cargadas con fibras de vidrio hasta el 2,67% de la composición total de los desechos industriales de tipo PP PE PA. En aras de la simplicidad, el porcentaje del material de carga de fibra de vidrio estará incluido en el porcentaje de composición contado en las PA. Por lo tanto, los desechos industriales de tipo PP PE PA en gránulos usados para los ensayos se caracterizan por un porcentaje mínimo del 20,00% y por un porcentaje máximo del 40,00% de PA. También se caracterizan por un porcentaje mínimo del 20,00% y por un porcentaje máximo del 40,00% de PE, posiblemente también presente como PE de baja densidad, adhesivos a base de PE y/o modificadores de impacto para PA a base de PE. Por último, incluyen un porcentaje mínimo del 20,00% y un porcentaje máximo del 60,00% de PP.

## ES 2 617 078 T3

El porcentaje de PP incluye la presencia de PP en cualquier forma, incluyendo PP orientado, que normalmente puede formar la capa más externa de la película barrera multicapa original de compatibilizantes a base de PP y/o modificadores de impacto para PA a base de PP, igual que el porcentaje de las PA también incluye cualquier presencia de material de carga de fibra de vidrio, y el porcentaje de PE también incluye la presencia de PE de baja densidad, de compatibilizantes a base de PE y/o de modificadores de impacto para PA a base de PE.

Se obtuvieron resultados óptimos mezclando y secando/deshumectando, a la temperatura de 80°, en silos convencionales de mezclado y de secado, una mezcla de moldeo de gránulos con la siguiente composición en peso sobre el peso de la formulación final:

- 33,33% de desechos industriales en gránulos de tipo PP PE PA (con los límites de composición especificados anteriormente);
- 33,33% de homopolímero de polipropileno en gránulos con un índice de 35;
- 33,33% de polipropileno cargado hasta el 40,00% con material mineral de carga de CaCO<sub>3</sub>, en forma de gránulos.

Esto da una mezcla de polímeros usada para el procedimiento de moldeo por inyección con un contenido de:

– 6,67% < PA < 13,33% en las diferentes formas descritas anteriormente (con un máximo del 12,24% de PA verdadera y un máximo del 0,89% de material de carga de fibra de vidrio);

– 6,67% < PE < 13,33% (incluyendo el PE de baja densidad, los adhesivos y/o los modificadores de impacto para PA a base ambos de PE);

– 6,67% < PP < 20,00%, incluyendo el PP orientado, los adhesivos a base de PP y/o los modificadores de impacto para PA a base de PP;

– 33,33% de homopolímero de polipropileno con un índice de 35;

– 20,01% de homopolímero o copolímero de polipropileno derivado de polipropileno cargado hasta el 40,00% con material mineral de carga de CaCO<sub>3</sub> en forma de gránulos;

– 13,32% de material mineral de carga de CaCO<sub>3</sub>.

Ejemplo 5: Reutilización industrial en mezclas “cargadas” de los desechos industriales de tipo PE PA, PP PA, PP EVOH, PP PA EVOH y PP PE PA que contienen adhesivos a base de PE, de PP, y/o modificadores de impacto para PA a base de PE y/o PP, en cantidades que superan el 5,00%

Se sometieron a ensayo desechos industriales del tipo indicado anteriormente en los que había presentes PE y/o PP, en su totalidad, en al menos el 5,00% en peso de los mismos desechos en forma de compatibilizantes a base de PP y PE y/o de modificadores de impacto para PA a base de PP y PE.

En el caso de estas cantidades de “adhesivos” (es decir, compatibilizantes) el porcentaje de los desechos industriales de PE PA, PP PA, PP EVOH, PP PA EVOH o PP PE PA puede aumentar del 33,33% al 48,00% de la mezcla producida, reduciendo de manera equilibrada la cantidad de homopolímero de PP de índice elevado (entre el índice 20 y el índice 40), y la de PP cargado con CaCO<sub>3</sub>, en forma de gránulos, del 33,33% al 26,00%, manteniendo resultados excelentes, que se obtienen ya en presencia de un contenido total de adhesivo a base de PE y/o PP, y/o de modificadores de impacto para PA a base de PE y/o PP que es el 10,00% de los desechos industriales usados en la mezcla, o el 3,33% de la mezcla final obtenida.

Todo esto se hace posible por el hecho de que los adhesivos a base de PP o PE, igual que los modificadores de impacto para PA a base de PE o PP, resultan ser adyuvantes eficientes en el papel del homopolímero de PP de alta calidad. En algunos casos, si se opera dentro de los límites declarados en la presente memoria, también es posible evitar el secado o la deshumectación previos a 80° de la mezcla en los silos, en los que puede tener lugar un mezclado simple.



**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una formulación de polímero termoplástico que contiene poliamidas (PA) y/o EVOH y poliolefinas caracterizada porque también comprende un homopolímero de polipropileno con un MFI en el intervalo de 15 a 50, preferentemente 20 a 50, (g/10 min, ASTM 1238L) como compatibilizante entre dichos polímeros de PA y/o EVOH y poliolefina; en la que la cantidad de dicho homopolímero de PP está en el intervalo del 15% al 50% en peso y la formulación comprende, además, un (co)polímero de PP diferente del homopolímero de PP mencionado anteriormente.
2. Una formulación según la reivindicación 1 en la que la cantidad de dicho homopolímero de PP está en el intervalo del 25% al 45% en peso sobre el peso total de la formulación.
- 10 3. Una formulación según las reivindicaciones 1 o 2 en la que dicha PA y/o dicho EVOH y dichas poliolefinas (PE, PP) derivan, al menos en parte, de materiales de desecho de la producción de películas multicapa que contienen dos o más de PE, PA, PP, EVOH, y en la que estos materiales están presentes en una cantidad en el intervalo del 10% al 70%, preferentemente del 25% al 35% en peso sobre el peso de la formulación final.
- 15 4. Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que, además, comprende un PP cargado con materiales inorgánicos y/u orgánicos de carga, estando presente dicho PP cargado en una cantidad entre el 15% y el 40%, preferentemente entre el 25% y el 35% en peso sobre el peso de la formulación final.
5. Una formulación según la reivindicación 4, en la que dicho material mineral de carga es  $\text{CaCO}_3$  y dicho material orgánico de carga es madera.
- 20 6. Una formulación según la reivindicación 5 que contiene del 3% al 18% en peso, sobre el peso total de la formulación, de madera en partículas.
7. Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 que contiene del 3% al 18% en peso de  $\text{CaCO}_3$  sobre el peso total de la formulación.
8. Una formulación según cualquier reivindicación precedente que comprende, en peso sobre el peso de la formulación final:
  - 25 a) PA en una cantidad en el intervalo del 0 al 20% en peso, preferentemente entre el 1 y el 15%;
  - b) EVOH en una cantidad en el intervalo del 0% al 2,0% en peso, preferentemente entre el 0,06% y el 0,67%;
  - 30 c) PE en una cantidad en el intervalo del 0-40% en peso, preferentemente entre el 1% y el 35%;
  - d) PP diferente del PP de los puntos e) y f) en una cantidad en el intervalo del 0% al 40% en peso, preferentemente entre el 1% y el 35%;
  - 35 e) homopolímero de PP con un MFI en el intervalo de 15 a 50, preferentemente de 20 a 50 (g/10 min, ASTM 1238L) en una cantidad en el intervalo del 25,0% al 45%, preferentemente del 30% al 35%;
  - f) (co)polímero de PP cargado en una cantidad en el intervalo del 15% al 40%, preferentemente del 30% al 35%;
 y en la que cuando la cantidad de PA es el 0%, hay EVOH presente, y cuando la cantidad de EVOH es el 0%, hay PA presente.
- 40 9. Una formulación según la reivindicación 8 en la que los materiales a) - d) derivan de desechos de producción de películas multicapa.
10. Una formulación según la reivindicación 9 que comprende:
  - una parte de los materiales a)-d), estando presentes dichos materiales en cantidades según la reivindicación 8,
  - 45 – una parte del material e),
  - una parte del material f).
11. Una formulación según cualquier reivindicación precedente en la que dicho homopolímero de PP con un MFI en el intervalo de 15 a 50 (g/10 min, ASTM 1238L) presenta un módulo elástico entre 1200 y 1600  $\text{N/cm}^2$  o tiene un módulo elástico en el intervalo de 1700 a 2300  $\text{N/cm}^2$ , siendo el más preferible el de 2100  $\text{N/cm}^2$ .
- 50 12. Un producto moldeado o extrudido caracterizado porque está producido, al menos en parte, con una formulación termoplástica según una de las reivindicaciones precedentes.

## ES 2 617 078 T3

13. Un producto moldeado o extrudido según la reivindicación 12 en el que el producto es una silla u otro elemento de mobiliario similar.
14. Un producto moldeado o extrudido según las reivindicaciones 12 o 13 en el que dicho producto contiene un material de carga a base de madera.
- 5 15. Un producto moldeado o extrudido según la reivindicación 14 en el que dicho producto es una puerta, un lateral u otra parte de un mueble.
- 10 16. Un procedimiento de reciclaje de materiales de desecho que contienen poliolefinas, poliamidas (PA) y/o EVOH derivados de la producción de películas multicapa, caracterizado porque dichos materiales están mezclados con un homopolímero de polipropileno que tiene un MFI en el intervalo entre 15 y 50, preferentemente 20 a 50 (g/10 min, ASTM 1238L) y cualquier otro polímero poliolefínico para obtener una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, granulando opcionalmente esta formulación.
17. Un procedimiento según la reivindicación 16 que comprende una etapa de secado y/o de deshumectación de dichos materiales de desecho.
- 15 18. El uso de un homopolímero de polipropileno que tiene un MFI en el intervalo de 15 a 50, preferentemente 20 a 50 (g/10 min, ASTM 1238L) como polímero compatibilizante entre dos o más polímeros seleccionados entre PE, PA, PP, EVOH y mezclas de los mismos.