

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 966 148**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2021** **E 21213147 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2023** **EP 4194499**

54 Título: **Nuevo procedimiento de reciclaje de polietileno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.04.2024

73 Titular/es:

**NEXAM CHEMICAL AB (100.0%)
Industrigatan 27
234 35 Lomma, SE**

72 Inventor/es:

**PISCIOTTI, FRANCESCO;
SELLING, HUGO;
KEIVANSHOKOUH, AMIN y
SOLANO ARRIBAS, CARLOS**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 966 148 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

Nuevo procedimiento de reciclaje de polietileno

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para reciclar una composición de polietileno posconsumo y/o posindustrial.

10 **Antecedentes de la invención**

El reciclaje de productos de desecho se ha convertido en una práctica cada vez más común en las últimas décadas. El reciclaje de materiales plásticos es importante y se realiza de forma generalizada en muchas industrias y hogares de todo el mundo. Una gran cantidad de artículos de consumo cotidiano, tales como botellas, bolsas, productos y, especialmente, envases de cartón para alimentos líquidos, están fabricados con materiales plásticos. Es importante reciclar y reutilizar los polímeros.

No obstante, es necesario supervisar y garantizar la calidad de los plásticos reciclados. Un objetivo de particular importancia en el reciclaje de polietileno es cumplir con los requerimientos de procesabilidad. El polietileno se recicla por medio de diversos procedimientos. El polietileno reciclado se ha utilizado por lo menos una vez. El polietileno recuperado procede de usos posconsumo y/o posindustriales. La mayor parte de los plásticos reciclados se mezclan en una única corriente que se recoge y se procesa en una instalación de recuperación de materiales (MRF). En la MRF, los materiales se clasifican, se lavan, se granulan y se empaquetan para su reventa. Los plásticos se pueden clasificar en materiales individuales, tales como polietileno de alta densidad (HDPE) o poli(tereftalato de etileno) (PET), o corrientes mixtas de otros plásticos comunes, tales como polipropileno (PP), polietileno de baja densidad (LDPE), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliestireno (PS), policarbonato (PC) y poliamidas (PA). Después, las corrientes individuales o mixtas pueden clasificarse, lavarse y reprocesarse adicionalmente para obtener un pélet que sea adecuado para los fines seleccionados. Aunque los plásticos reciclados se clasifican en corrientes predominantemente uniformes y se lavan con soluciones acuosas y/o cáusticas, las corrientes reprocesadas finales siguen estando contaminadas con otros plásticos y las propiedades de la corriente varían. Por ejemplo, siempre habrá una pequeña cantidad de polipropileno en una corriente de polietileno reciclado.

Una corriente particular del reciclaje posconsumo es la de los envases de cartón para alimentos líquidos. Esta corriente comprende envases de cartón para alimentos líquidos con y sin capas de aluminio u otras capas de barrera al oxígeno. Estos envases presentan una capa inferior de plástico. Esta capa tiene como finalidad conservar el alimento líquido, que puede ser leche, zumo o cualquier otro alimento líquido o semilíquido, y sellar el envase. Esta capa tiene aprobación alimentaria, siendo normalmente un LDPE. Además de esta capa, pueden estar presentes capas de barrera que impidan la difusión de oxígeno, capas de adhesión al cartón o al aluminio u otras capas de barrera al oxígeno. La capa de aluminio se utiliza como barrera al oxígeno. La capa de cartón se encuentra generalmente en el lado exterior de la capa de aluminio opcional. Normalmente está presente una capa exterior fabricada de polietileno, con una capa de adhesión al cartón opcional. Los envases de cartón para alimentos líquidos son complejos y cada capa presenta unos diferentes fines. La mayor parte de las capas/la construcción comprenden polietileno. La mayor parte del polietileno es LDPE, pero asimismo se utiliza polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Además, las capas de adhesión pueden estar fabricadas en copolímero de etileno y ácido metacrílico (EMAA), copolímero de etileno y ácido acrílico (EAA) o poliolefinas injertadas con anhídrido maleico (MAH). Las capas de adhesión generalmente comprenden polímeros polares. Las capas de adhesión pueden tratarse mediante tratamiento con ozono para incrementar la polaridad y así aumentar la adhesión a la capa de aluminio. La corriente comprende además HDPE procedente de tapas, generalmente trituradas.

La deslaminación de los envases de cartón para alimentos líquidos se realiza generalmente en una fábrica de papel y las fibras del papel se retiran con agua y se reciclan.

En el caso de envases de cartón para alimentos líquidos sin capa de aluminio, la mezcla remanente comprende una mezcla de películas de polietileno laminadas y componentes de plástico duro, utilizados para tapas y cierres, que generalmente comprenden principalmente HDPE. La corriente de polietileno reciclado se presenta en forma de escamas.

En el otro caso, en el que los envases de cartón para alimentos líquidos presentan una capa de aluminio, la mezcla remanente comprende una mezcla de película fuertemente laminada de polietileno y aluminio. Además, comprende componentes de plástico duro utilizados para tapas y cierres, que generalmente comprenden principalmente HDPE.

La película se puede separar mediante diversos procedimientos, tal como se describe en la patente US nº 5.421.525, que se mejoró en el documento CN101891903B, que describe un procedimiento de deslaminación basado en ácido. La deslaminación se realiza en una solución de ácido orgánico a temperaturas elevadas. Algunos

ejemplos de ácidos orgánicos son los ácidos acético o fórmico. Las capas de aluminio y polietileno se separan. La corriente de polietileno reciclado está desprovista de residuos de aluminio y se presenta en forma de escamas.

5 En el documento US2021086406A1 se describen otros procedimientos de deslaminación, que comprenden una mezcla de agua, ácido carboxílico, sal de carboxilato y agente de pasivación. El documento EP3554834B1 describe una mezcla de agua, ácido carboxílico, ácido fosfórico y metal alcalino. En el documento US10682788B2 se describen otros procedimientos que comprenden agua, un agente de hinchamiento, un tensioactivo aniónico, un ácido carboxílico y por lo menos uno de un cotensioactivo o un hidrótopo.

10 Las propiedades de las corrientes recicladas varían. Por lo tanto, asimismo variará la utilidad del polietileno reciclado. Una solución a esta cuestión consiste en evaluar las propiedades de cada lote, aunque esta solución es complicada, costosa y poco práctica. Para garantizar propiedades estables de la corriente de polietileno reciclado, se deben encontrar soluciones resilientes que garanticen que el polietileno reciclado cumpla con las especificaciones para su aplicación.

15 Los documentos WO2002088239A1 y US20050049335A1 divulgan composiciones con diferentes tipos de polietileno y polietileno con grupos silano. Estas requieren polímeros vírgenes.

20 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "polímero reciclado" se refiere a un polímero utilizado para un fin previo y después recuperado para su posterior procesamiento.

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "posconsumo" se refiere a una fuente de material que se genera después de que el consumidor final haya utilizado el material en bienes o productos de consumo.

25 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "material de reciclaje posconsumo" (PCR) se refiere a un material que se produce después de que el consumidor final haya utilizado el material y lo haya desechado en una corriente de residuos.

30 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "posindustrial" se refiere a una fuente de un material que se genera durante la fabricación de un bien o producto.

35 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "polietileno reciclado" puede obtenerse a partir de polietileno recuperado o de polietileno de reciclaje posconsumo o polietileno posindustrial. Y el polietileno reciclado se convierte en una materia prima que se utiliza en la elaboración de nuevos productos.

El polietileno presenta por lo menos 50% en peso de monómero de etileno.

Sumario de la invención

40 La invención se refiere a un procedimiento para producir una composición de polietileno (P) a partir de polietileno reciclado. En particular, la invención se refiere a un procedimiento para proporcionar una composición de polietileno (P) a partir de polietileno reciclado que presenta un MFR₂ inferior al del polietileno reciclado usado como material de partida para la composición de polietileno (P).

45 Así, cuando se recicla polietileno, el MFR₂ aumenta. Como consecuencia, el polietileno reciclado será menos útil porque muchas aplicaciones requieren un MFR₂ bajo.

50 En la producción industrial de polietileno virgen, el MFR₂ está controlado por los parámetros de producción. Por lo tanto, no es necesario cambiar el MFR₂ del polietileno virgen.

Un objetivo de la presente invención es reducir el MFR₂ de la composición de polietileno reciclado (P).

55 Los productos de polietileno que se van a reciclar a menudo se reprocesan para obtener un pélet adecuado para los fines seleccionados. Para la granulación se pueden utilizar corrientes de procedimiento de fuentes individuales o mixtas de productos de polietileno. Granulado significa que el plástico se ha mezclado para formar un compuesto ("compounded") y se ha peletizado. Este procedimiento aumentará el MFR₂ del plástico, lo que habitualmente se denomina degradación del plástico. Sin embargo, se ha observado que al introducir un copolímero de etileno (B) que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables, el MFR₂ puede reducirse durante la mezcla para formar un compuesto ("compounding"). Un copolímero de etileno (B) de este tipo que se puede utilizar para este fin se divulga, por ejemplo, en el documento EP2582743 A1. La mezcla para formar un compuesto se realiza adecuadamente en una máquina de mezcla para formar un compuesto en la que se mezcla el polímero. La mezcla para formar un compuesto se realiza en extrusoras adecuadas con un mezclado eficaz. Se requiere un nivel adecuado de mezclado para obtener una masa fundida polimérica homogénea y con propiedades poliméricas uniformes.

65

El polietileno reciclado de la presente invención se puede destinar, por ejemplo, a diversas aplicaciones, por ejemplo, aplicaciones de soplado de películas, extrusión de tuberías, moldeo por inyección-soplado, moldeo por inyección y espumado por extrusión. Todas estas aplicaciones requieren un MFR₂ bajo de la composición de polietileno reciclado (P).

En una aplicación, el polietileno reciclado se sopla para formar una película. Este procedimiento requiere que el MFR₂ del polietileno reciclado sea bajo y esté controlado. La resistencia a la fusión del polietileno reciclado depende del MFR₂ y de la homogeneidad de la composición de polietileno reciclado (P). Se requiere endurecimiento por deformación para el soplado de una película. Si la composición de polietileno reciclado no es homogénea, la burbuja de la película se romperá o será inestable. Para producir una burbuja de la película soplada la homogeneidad es importante. Esto supone un desafío para los materiales heterogéneos obtenidos a partir del reciclaje, especialmente el PCR. Cuando se recicla el polietileno se produce la escisión de la cadena. Las cadenas cortas formadas por escisión de cadenas aumentarán el MFR₂ del polietileno reciclado. Esto perjudicará la resistencia a la fusión del polietileno reciclado.

El MFR₂ para aplicaciones tales como el soplado de películas es generalmente inferior a 5 g/10 min. El polietileno reciclado se puede utilizar para otras aplicaciones, tales como aplicaciones de extrusión de tuberías, moldeo por inyección-soplado, moldeo por inyección y espumado por extrusión. El MFR₂ es importante para la procesabilidad y la resistencia mecánica del producto final.

En aplicaciones de tuberías, la resistencia a la fusión es importante para la estabilidad dimensional de la tubería. Cuando se extruyen las tuberías, existe presencia de polímero fundido dentro de las paredes de la tubería. Si la resistencia a la fusión es reducida, el polímero fundido fluirá dentro de las paredes de la tubería y la tubería será más gruesa en la parte inferior. Para cumplir con las propiedades mecánicas de la tubería, se requiere un MFR₂ bajo.

Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento de reciclaje de una composición de polietileno (P) a partir de polietileno reciclado (A) y un copolímero (B), en el que la composición de polietileno reciclado (P) comprende:

- a) por lo menos 50% en peso de polietileno reciclado (A), y
- b) 0.5 a 15% en peso de un copolímero de etileno (B) que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables,

mezclar para formar un compuesto dicha composición de polietileno reciclado (P),

en el que la composición de polietileno reciclado (P) tratada con de 0.5 a 15% en peso de un copolímero de etileno (B) que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables presenta un MFR₂, determinado según la norma ISO 1133 a una temperatura de 190 °C y una carga de 2.16 kg, por lo menos 15% inferior en comparación con el polietileno reciclado (A).

Un objetivo de la invención es controlar o reducir el MFR₂ de la composición de polietileno reciclado (P). El polietileno reciclado (A) se puede obtener por medio de diversos procedimientos de reciclaje. Un ejemplo de dicho procedimiento es el polietileno recuperado que se puede obtener por medio del reciclaje posconsumo o del reciclaje posindustrial. Las propiedades físicas del polietileno reciclado dependen de la fuente. Por lo tanto, un objetivo de la invención es proporcionar un control eficaz, simple y fiable del MFR₂ del polietileno reciclado. El objetivo se logra añadiendo una cantidad suficiente de un copolímero de etileno (B) que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables.

La mezcla para formar un compuesto de composiciones de polietileno es una tecnología bien establecida. Por lo tanto, una ventaja de la invención es que se puede implementar en los equipos de extrusión actuales.

La invención se refiere además a una composición de polietileno reciclado (P) en la que la composición de polietileno reciclado (P) comprende:

- a) por lo menos 50% en peso de polietileno reciclado (A), y
- b) 0.5 a 15% en peso de un copolímero de etileno (B) que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables

en la que dicha composición de polietileno reciclado (P) se mezcla para formar un compuesto, presentando dicha composición de polietileno (P) después de la mezcla para formar un compuesto un MFR₂, determinado según la norma ISO 1133 a una temperatura de 190 °C y una carga de 2.16 kg, de 0.4 a 4 g/10 min.

La invención asimismo se refiere a una película reciclada que comprende la composición de polietileno reciclado (P) que comprende:

- a) por lo menos 50% en peso de polietileno reciclado (A), y
 - b) 0.5 a 15% en peso de un copolímero de etileno (B) que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables
- mezclar para formar un compuesto dicha composición de polietileno reciclado (P),
- en la que se forma una película a partir de la composición de polietileno reciclado (P).

La invención asimismo se refiere a la utilización de un copolímero de etileno (B) que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables como modificador del MFR₂ para una composición de polietileno reciclado (P), en el que la composición de polietileno reciclado (P) comprende:

- a) por lo menos 50% en peso de polietileno reciclado (A), y
- b) 0.5 a 15% en peso de un copolímero de etileno (B) que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables.

Por último, la invención se refiere a la utilización de un copolímero de etileno (B) que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables como compatibilizador-modificador para una composición de polietileno reciclado (P), en el que la composición de polietileno reciclado (P) comprende

- a) por lo menos 50% en peso de polietileno reciclado (A), y
- b) 0.5 a 15% en peso de un copolímero de etileno (B) que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables.

El polietileno reciclado (A) comprende por lo menos LDPE, HDPE y diversos polietilenos polares procedentes de capas de adhesión y posiblemente otras fracciones poliméricas. Para producir una matriz continua, con resistencia a la fusión, el copolímero de etileno (B) que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables actúa como compatibilizador. El efecto del copolímero de etileno (B) es que aumenta la homogeneidad. La composición de polietileno reciclado (P) formada presenta una fase que une todas las partes entre sí, que incluye incluso HDPE. Otro efecto es que la totalidad de la matriz soporta la tensión durante el soplado de la película.

Descripción detallada

En una forma de realización, la cantidad de polietileno reciclado (A) es de por lo menos 75% en peso, preferentemente de por lo menos 80% en peso o de la forma más preferida de 90% en peso.

El polietileno reciclado (A) presenta de manera adecuada un MFR₂, determinado según la norma ISO 1133 a una temperatura de 190 °C y una carga de 2.16 kg, de 1 a 15 g/10 min, de manera más adecuada de 5 a 12 g/10 min.

En una forma de realización preferida de la invención, el MFR₂, determinado según la norma ISO 1133 a una temperatura de 190 °C y una carga de 2.16 kg, del polietileno reciclado es por lo menos 20% inferior en comparación con el polietileno reciclado (A), de manera más adecuada por lo menos 30% inferior.

La composición de polietileno (P) deberá totalizar 100%. La composición de polietileno (P) puede comprender además aditivos, pigmentos y otras fracciones poliméricas. La composición de polietileno (P) puede comprender pigmentos, de manera adecuada negro de humo: esto aumentará la densidad de la composición de polietileno reciclado (P). Los aditivos se añaden, de manera adecuada, por medio de mezclas maestras. Si se añaden fracciones poliméricas adicionales a la composición de polietileno reciclado (P), se añade polietileno virgen adecuado. De la forma más adecuada no se añade ninguna fracción polimérica adicional.

En una forma de realización, la cantidad de un copolímero (B) que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables es de 1 a 10% en peso, de manera más adecuada de 2 a 7% en peso, de la forma más adecuada de 2 a 5% en peso.

La cantidad de copolímero (B) se decide con respecto al MFR₂ deseado de la composición de polietileno reciclado (P). El MFR₂ deseado de la composición de polietileno (P) se decide por el uso final de la composición de polietileno reciclado (P). El MFR₂, determinado según la norma ISO 1133 a una temperatura de 190 °C y una carga de 2.16 kg, de la composición de polietileno reciclado (P) presenta de manera adecuada un MFR₂ de 0.4 a 10 gramos/10 min, de manera más adecuada de 0.4 a 4 gramos/10 min y de la manera más adecuada un MFR₂ de 1 a 3 gramos/10 min. Un objetivo de la invención es aplicar una cantidad reducida de un copolímero (B) que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables. Esto mejorará el procedimiento de mezcla para formar un compuesto. Se producirá una composición más sencilla, más estable y más homogénea. La cantidad de grupos que contienen silicio hidrolizables en el polietileno es de 0.1 a 5% en peso, de manera más adecuada de 0.5 a 2% en peso.

5 En otra forma de realización de la invención, el copolímero de etileno (B) que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables es un polietileno de baja densidad (LDPE). El LDPE puede ser reciclado o virgen. Virgen significa que el polímero no se ha utilizado. Debido a la falta de copolímero de etileno (B) reciclado que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables, lo más adecuado es utilizar fuentes vírgenes. El LDPE se produce mediante un procedimiento de alta presión. Otro motivo para usar copolímero de etileno (B) virgen que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables es que la reactividad disminuirá con el uso.

10 De manera adecuada, la invención está desprovista de peróxido y/o residuos de peróxido. El peróxido y/o los residuos de peróxido pueden provenir de varias etapas en la mezcla para formar un compuesto reactiva. El polietileno se puede tratar mediante una mezcla para formar un compuesto reactiva con peróxido para reducir el MFR₂. El peróxido reticulará las cadenas de polietileno y alargará las moléculas. Los residuos de peróxido tienen mal olor y, además, la manipulación de los peróxidos es problemática. Un objetivo de la invención es evitar el peróxido y sus residuos.

15 En una forma de realización preferida de la invención, la totalidad del procedimiento está desprovista de peróxido o residuos de peróxido. De manera adecuada, el copolímero (B) que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables está desprovisto de peróxido o residuos de peróxido. Esto significa que el copolímero (B) que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables es un polietileno, de manera adecuada un LDPE que se ha producido mediante un procedimiento de alta presión.

20 En otra forma de realización de la invención, el copolímero (B) que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables es un polietileno injertado. El polietileno se puede injertar con grupos que contienen silano tales como etileno-vinilsilano, que es bien conocido.

25 En una forma de realización preferida de la invención, la composición de polietileno reciclado (P) está desprovista de catalizador de condensación de silano, tal como dilaurato de dibutilestaño (DBTL) o dilaurato de dioctilestaño (DOTL). El DBTL y el DOTL son compuestos orgánicos de estaño. Otros ejemplos de catalizadores de condensación de silano son los ácidos sulfónicos. El objetivo de un catalizador de condensación de silano es reticular los grupos que contienen silicio hidrolizables mediante una reacción de condensación. Se prefiere evitar los catalizadores de condensación de silano ya que son perjudiciales para el medio ambiente o involucran ácidos fuertes. Un objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento de reciclaje de una composición de polietileno (P) en el que no se haya añadido catalizador de condensación de silano durante el procedimiento de reciclaje. Por lo tanto, la composición de polietileno reciclado (P) está desprovista de catalizador de condensación de silano.

35 Un objeto de la invención es que los artículos producidos a partir de una composición de polietileno reciclado (P) estén sustancialmente desprovisto de olores y sean comparables a los artículos producidos a partir de polietileno virgen con respecto al olor y las propiedades mecánicas.

40 El polietileno reciclado (A) comprende, de manera adecuada, LDPE, LLDPE y/o HDPE. El polietileno reciclado (A) puede comprender además una parte ácida tal como EMAA, EAA, poliolefina injertada con MAH y/o un ácido orgánico de bajo peso molecular. En una forma de realización más adecuada, el ácido orgánico de bajo peso molecular es un residuo del procedimiento de deslaminación. Algunos ejemplos de ácidos orgánicos de bajo peso molecular son el ácido fórmico y el ácido acético.

45 El polietileno reciclado (A) se puede obtener a partir del reciclaje posconsumo. El polietileno reciclado (A) asimismo puede obtenerse a partir del reciclaje posindustrial. En una forma de realización adecuada, el polietileno reciclado (A) proviene del reciclaje posconsumo. Este es un procedimiento más exigente dado que el polietileno reciclado (A) es una mezcla de varios polietilenos y está contaminado con otras corrientes mixtas de otros plásticos comunes.

50 En una forma de realización preferida, el polietileno reciclado (A) se obtiene a partir del reciclaje posconsumo de envases a base de cartón para alimentos líquidos. Los envases de cartón para alimentos líquidos pueden ser con y sin capa de aluminio. De la manera más adecuada, los envases de cartón para alimentos líquidos presentan una capa de aluminio. Cabe señalar que todas las corrientes que se producen a partir de una corriente de PCR presentan un alto grado de polímeros reciclados procedentes de otras corrientes.

55 Las propiedades del polietileno reciclado varían. La variación de densidad del polietileno reciclado puede ser de 890 kg/m³ a 990 kg/m³. El color puede ser cualquiera, pero generalmente sin pigmentos. El contenido de cenizas es inferior a 2% en peso y la composición de polietileno reciclado (P) se encuentra en forma de pélet o gránulos. El contenido de humedad es inferior a 0.1% en peso. La mayor parte de las propiedades de la composición de polietileno reciclado (P) son las mismas que las del polietileno reciclado.

Sección experimental

Figuras

65 La figura 1: representa una fotografía de una película del ejemplo comparativo 4, rpm 40; y

La figura 2: representa una fotografía de una película del ejemplo de la invención 7, rpm 60

Procedimientos de medición

El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, de la procesabilidad del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero. El MFR₂ del polietileno se mide a una temperatura de 190 °C y una carga de 2.16 kg. Todos los ejemplos de composiciones con por lo menos 50% en peso de polietileno se miden a 190 °C.

La viscosidad compleja se midió a 190 °C utilizando un reómetro de TA Instrument ARES-G2 TA. La configuración es una geometría de placa/placa de 25 mm con una deformación de 1%. El barrido de frecuencia fue de 100 a 0.1 rad/s.

La viscosidad de elongación se midió a 150 °C utilizando un reómetro de TA Instrument ARES-G2 equipado con un dispositivo de viscosidad de extensión (EVF). La velocidad de extensión (velocidad de Hencky) fue de 0.5 1/s y la deformación final de Hencky fue de 3.4.

La microscopía óptica se realizó utilizando un microscopio digital Dino-Lite con un aumento de 20x.

Materiales

El EVS es LE-4423, disponible comercialmente de Borealis. El EVS es un copolímero de polietileno de baja densidad que comprende grupos que contienen silicio hidrolizables. El copolímero se produce en un reactor de alta presión. La densidad del polímero es de 923 kg/m³ y presenta un MFR₂ de 1.0 g/10 min.

El polietileno reciclado 1 presenta un MFR₂ de 8.7 g/10 min. El polímero se obtiene mediante la recogida de diversos envases a base de cartón para alimentos líquidos, principalmente de envases con capas de cartón, polímero y aluminio. En primer lugar se separa la capa de cartón y después se separa la capa de aluminio mediante un procedimiento de deslaminación a base de ácido previo a la regranulación. Los envases de cartón para alimentos líquidos provienen de PCR y comprenden los polímeros regranulados siguientes: LDPE > LLDPE > ácido etileno-co-acrílico y/o -co-metacrílico > HDPE > PET > poliolefinas injertadas con MAH y pigmentos. El PCR comprende además contaminaciones que se reducen mediante filtración en estado fundido durante el procedimiento de regranulación.

El polietileno reciclado 2 presenta un MFR₂ de 4.2 g/10 min. El polímero se obtiene mediante la recogida de diversos envases a base de cartón para alimentos líquidos, principalmente de envases con capas de cartón, polímero y aluminio. En primer lugar se separa la capa de cartón y después se separa la capa de aluminio mediante un procedimiento de deslaminación a base de ácido previo a la regranulación. Los envases de cartón para alimentos líquidos provienen de PCR y comprenden los polímeros regranulados siguientes: LDPE > LLDPE > ácido etileno-co-acrílico o -co-metacrílico > HDPE > PET > poliolefinas injertadas con MAH y pigmentos. El PCR comprende además contaminaciones que se reducen o se eliminan mediante filtración en estado fundido durante el procedimiento de regranulación.

El polietileno reciclado 3 presenta un MFR₂ de 4.4 g/10 min. El polímero se obtiene mediante la recogida de diversos envases a base de cartón para alimentos líquidos, principalmente de envases con capas de cartón, polímero y aluminio. En primer lugar se separa la capa de cartón y después se separa la capa de aluminio mediante un procedimiento de deslaminación a base de ácido previo a la regranulación. Los envases de cartón para alimentos líquidos provienen de PCR y comprenden los polímeros regranulados siguientes: LDPE > LLDPE > ácido etileno-co-acrílico o -co-metacrílico > HDPE > PET > poliolefinas injertadas con MAH y pigmentos. El PCR comprende además contaminaciones que se reducen o se eliminan mediante filtración en estado fundido durante el procedimiento de regranulación.

El polietileno reciclado 4 presenta un MFR₂ de 3.6 g/10 min. El polímero se obtiene mediante la recogida de diversos envases a base de cartón para alimentos líquidos, principalmente de envases con capas de cartón, polímero y aluminio. En primer lugar se separa la capa de cartón y después se separa la capa de aluminio mediante un procedimiento de deslaminación a base de ácido previo a la regranulación. Los envases de cartón para alimentos líquidos provienen de PCR y comprenden los polímeros regranulados siguientes: LDPE > LLDPE > ácido etileno-co-acrílico o -co-metacrílico > HDPE > PET > poliolefinas injertadas con MAH y pigmentos. El PCR comprende además contaminaciones que se reducen o se eliminan mediante filtración en estado fundido durante el procedimiento de regranulación.

El LDPE-22 es 1922NO y está disponible comercialmente de Sabic. El polímero se produce en un reactor tubular y es virgen y no contiene aditivos. La densidad del polímero es de 919 kg/m³ y presenta un MFR₂ de 22 g/10 min.

El LDPE-7 es 19N430 y está disponible comercialmente de Ineos. La densidad del polímero es de 920 kg/m³ y presenta un MFR₂ de 7.5 g/10 min.

5 El LDPE-1 es LDPE 320E y está disponible comercialmente de Dow. La densidad del polímero es de 925 kg/m³ y presenta un MFR₂ de 1 g/10 min.

Ejemplos

10 Las composiciones mostradas en la tabla 1 se mezclaron para formar un compuesto en una extrusora de un solo tornillo SSE (Axon BX-25) a 220 rpm equipada con un baño de agua a temperatura ambiente antes de la peletización de las hebras. Los ajustes de temperatura de la extrusora fueron 170, 220, 220, 220, 220, 220 °C.

Tabla 1

	Ejemplo comp. 1	Ejemplo comp. 2	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo de la invención 2	Ejemplo de la invención 3
Polietileno reciclado 1 [% en peso]	100		97.5	95	90
EVS [% en peso]		100	2.5	5	10
MFR ₂ [g/10 min]	8.7	0.9	2.9	1.1	0.4
Diferencia relativa [+/- %]	0%	na	-67%	-87%	-95%

15 En el ejemplo comparativo 1 el cambio del MFR₂ se midió en la composición polimérica con únicamente polietileno reciclado 1. En la tabla 1, todos los ejemplos se precalentaron 5 minutos antes de la medición del MFR₂.

20 En el ejemplo comparativo 2 solo se utiliza EVS. El MFR₂ sigue siendo similar. En los ejemplos de la invención 1-3 se mezcla polietileno reciclado 1 con diferentes cantidades de EVS. El MFR₂ disminuye con la cantidad añadida de EVS.

25 La diferencia relativa se calcula como la relación del MFR₂ de la composición de polietileno reciclado (P) dividida por el MFR₂ del polietileno reciclado (A) menos 100%.

Los ejemplos de la tabla 2 se mezclaron para formar un compuesto en una extrusora de un solo tornillo SSE (Axon BX-25) a 220 rpm equipada con un baño de agua a temperatura ambiente antes de la peletización de las hebras. Los ajustes de temperatura de la extrusora fueron 170, 220, 220, 220, 220, 220 °C.

30 Tabla 2

	Ejemplo comp. 3	Ejemplo de la invención 4	Ejemplo de la invención 5	Ejemplo comp. 4	Ejemplo de la invención 6	Ejemplo de la invención 7	Ejemplo comp. 5	Ejemplo comp. 6
Polietileno reciclado 2 [% en peso]	100	97.5	95					
Polietileno reciclado 3 [% en peso]				100	97.5	95	97.5	95
LDPE-1							2.5	5
EVS [% en peso]		2.5	5		2.5	5		
MFR ₂ [g/10 min]	4.2	3.0	1.3	4.4	2.1	1.0	2	3.9
Diferencia relativa [+/- %]	0%	-28%	-69%	0%	-52%	-77%	-4%	-11%

35 En la tabla 2, todos los ejemplos se precalentaron 5 minutos antes de la medición del MFR₂. Los resultados son consistentes con los resultados de la tabla 1.

Las condiciones de la extrusora y del procedimiento en la tabla 3 son las mismas que en la tabla 2.

Tabla 3

	Ejemplo comp. 7	Ejemplo de la invención 8	Ejemplo de la invención 9
Polietileno reciclado 4 [% en peso]	100	97.5	95
EVS [% en peso]		2.5	5
MFR ₂ [g/10 min]	3.6	1.3	0.48
Diferencia relativa [+/- %]	0%	-64%	-87%

La tabla 3 divulga ejemplos de la invención adicionales.

En la tabla 4 se miden los cambios de viscosidad compleja. Las composiciones se mezclaron para formar un compuesto en una extrusora de un solo tornillo SSE (Axon BX-25) a 220 rpm con los ajustes de temperatura de 170, 220, 220, 220, 220, 220 °C antes de la peletización de las hebras. Después, las muestras se moldearon por compresión en una máquina de prensa hidráulica.

Temperatura de la prensa: 155 °C

Tiempo: 2 min de precalentamiento, 2 min de prensado completo, 5 min de enfriamiento para preparar una muestra cilíndrica (25 mm de diámetro y 1 mm de espesor).

La viscosidad compleja se midió a 190 °C. La configuración era una geometría de placa/placa de 25 mm con una deformación de 1%. El barrido de frecuencia fue de 100 a 0.1 rad/s.

Tabla 4

	Ejemplo comp. 1	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo de la invención 2	Ejemplo comp. 3	Ejemplo de la invención 4	Ejemplo de la invención 5
Polímero de polietileno reciclado 1 [% en peso]	100	97.5	95			
Polietileno reciclado 2 [% en peso]				100	97.5	95
EVS [% en peso]		2.5	5		2.5	5
Viscosidad compleja [Pa.s] 0.1 rad/s	2705	3954	4423	2727	3076	4281
Viscosidad compleja [Pa.s] 1 rad/s	783	1408	1442	1567	1754	2173
Viscosidad compleja [Pa.s] 100 rad/seg	153	212	199	269	300	331

La adición de EVS al polietileno reciclado aumenta la viscosidad compleja de la composición. Esta es una prueba de alargamiento molecular y adelgazamiento por cizallamiento de la composición de polietileno reciclado (P).

En la tabla 5 se informa del efecto de EVS sobre la viscosidad de elongación para el polietileno reciclado 2. Se puede observar el efecto del endurecimiento por deformación (mayor elasticidad y viscosidad de la masa fundida) para el ejemplo de la invención.

Tabla 5

	Ejemplo comp. 3	Ejemplo de la invención 4	Ejemplo de la invención 5
Polietileno reciclado 2 [% en peso]	100	97.5	95
EVS [% en peso]		2.5	5
Viscosidad de elongación [Pa.s] después de 0.01 s	2724	3015	3135

	Ejemplo comp. 3	Ejemplo de la invención 4	Ejemplo de la invención 5
Viscosidad de elongación [Pa.s] después de 2.0 s	119492	134515	211241
Viscosidad de elongación máxima [Pa.s]	125522	177091	437487
Tiempo de etapa a viscosidad de elongación máxima (s)	2.6	3.1	3.8

Los ejemplos muestran las propiedades mejoradas de elasticidad en estado fundido de la invención.

- 5 En la tabla 6 se muestran ejemplos adicionales de mezcla de LDPE virgen con diferente MFR₂ con EVS. Las composiciones se prepararon según la tabla 1.

Tabla 6

	Ejemplo comp. 8	Ejemplo comp. 9	Ejemplo comp. 10	Ejemplo comp. 11	Ejemplo comp. 12
LDPE-22 [% en peso]	100	97.5			
LDPE-7			100	97.5	95
EVS [% en peso]		2.5		2.5	5
MFR ₂ [g/10 min]	21.1	19.1	7.2	6.7	6.5
Diferencia relativa [+/- %]	0%	-9%	0%	-7%	-10%

- 10 Al añadir EVS a LDPE virgen, el MFR₂ disminuye. La disminución se debe al bajo MFR₂ del EVS y la disminución del MFR₂ es significativamente menor en comparación con la observada en los ejemplos de la invención.

- 15 Se produjeron ejemplos de películas adicionales en una máquina de soplado de películas a escala de laboratorio. Los ejemplos de la tabla 7 muestran las propiedades de formación de película mejoradas de la invención. Las composiciones de polietileno reciclado del ejemplo comparativo 4 y de los ejemplos de la invención 6 y 7 se mezclaron para formar un compuesto en una extrusora Brabender & Collins de un solo tornillo 19/25D, enfriada por aire, equipada con un tornillo de barrera 2.5:1 con un elemento mezclador. Se variaron las revoluciones por minuto (rpm) de la extrusora.

- 20 Cabezal de soplado de película con anillo de refrigeración (diámetro 2 cm)

Ajuste de temperatura (perfil): 190-210-210-210 °C

Tabla 7

25

	Ejemplo comp. 4	Ejemplo de la invención 6	Ejemplo de la invención 7
Polietileno reciclado 3 [% en peso]	100	97.5	95
EVS [% en peso]		2.5	5
MFR ₂ [g/10 min]	4.4	2.1	1.0
Diferencia relativa [+/- %]	0%	-52%	-77%
rpm 40	No se formó ninguna película	Película formada, calidad de la película muy mejorada, estable	Película formada, calidad de la película inestable
rpm 60	No se formó ninguna película		Película formada, calidad de la película muy mejorada, estable

Los ejemplos de la invención muestran que se puede lograr una producción de película estable por medio de la invención. El MFR₂ se reduce y se mejora la capacidad de soplado.

- 30 Una fotografía microscópica de una película soplada a partir de material reciclado sin EVS (ejemplo comparativo 4) muestra un material no homogéneo con fases separadas. Las fases dispersadas se alargan en la dirección de

- 5 la máquina debido a efectos de orientación en la salida de la boquilla. Durante el soplado de la película, la fase continua soportará las tensiones y, como la fase es solo una parte del volumen total, la tensión en esta fase deviene demasiado alta, lo que produce fácilmente una rotura. Con la adición de 5% de EVS, la fotografía microscópica muestra un material homogéneo. El EVS actúa como un compatibilizador que uniformiza los límites de fase. Esto significa que las fases interactúan mecánicamente, lo que significa que el volumen total del material puede soportar tensiones. Por lo tanto, se mejoraron las propiedades de soplado de película en los ejemplos de la invención 6 y 7.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de reciclaje de una composición de polietileno (P), en el que la composición de polietileno reciclado (P) comprende:
- 10 a) por lo menos 50% en peso de polietileno reciclado (A), y
- b) 0.5 a 15% en peso de un copolímero de etileno (B) que comprende unos grupos que contienen silicio hidrolizables,
- 15 mezclar para formar un compuesto dicha composición de polietileno reciclado (P),
- en la que la composición de polietileno reciclado (P) tratada mediante 0.5 a 15% en peso de un copolímero de etileno (B) que comprende unos grupos que contienen silicio hidrolizables presenta un MFR₂ por lo menos 15% inferior, como se determina según la ISO 1133 a una temperatura de 190 °C y una carga de 2.16 kg, en comparación con el polietileno reciclado (A).
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cantidad de polietileno reciclado (A) es por lo menos 75% en peso, preferentemente por lo menos 80% en peso.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de un copolímero (B) que comprende unos grupos que contienen silicio hidrolizables es desde 1 a 10% en peso.
- 25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de etileno (B) que comprende unos grupos que contienen silicio hidrolizables es un LDPE.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el copolímero (B) que comprende unos grupos que contienen silicio hidrolizables está libre de peróxido o residuos de peróxido.
- 30 6. Procedimiento según cualquier reivindicación anterior 5, en el que el procedimiento de reciclaje está libre de catalizador de condensación de silano.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 o la reivindicación 6, en el que un copolímero (B) que comprende unos grupos que contienen silicio hidrolizables es un polietileno que está injertado.
- 35 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polietileno reciclado (A) comprende LDPE, LLDPE y/o HDPE.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la composición de polietileno (P) comprende una parte ácida.
- 40 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la parte ácida comprende poliolefina injertada con MAH, EAA, EMAA y/o un ácido orgánico de bajo peso molecular.
- 45 11. Procedimiento según las reivindicaciones 8 a 10, en el que el polietileno reciclado se obtiene a partir de envases a base de cartón de alimento líquido.
12. Composición de polietileno reciclado (P), en la que la composición de polietileno reciclado (P) comprende:
- 50 a) por lo menos 50% en peso de polietileno reciclado (A), y
- b) 0.5 a 15% en peso de un copolímero de etileno (B) que comprende unos grupos que contienen silicio hidrolizables
- 55 en la que dicha composición de polietileno reciclado (P) se mezcla para formar un compuesto, presentando dicha composición de polietileno (P) después de la mezcla para formar un compuesto un MFR₂ de 0.4 a 4 g/10 min, como se determina según la ISO 1133 a una temperatura de 190 °C y una carga de 2.16 kg.
- 60 13. Película reciclada, en la que se proporciona la película formando una película a partir de la composición de polietileno reciclado (P) según la reivindicación 12.
14. Utilización de un copolímero de etileno (B) que comprende unos grupos que contienen silicio hidrolizables como un modificador de MFR₂ para una composición de polietileno reciclado (P), en la que la composición de polietileno reciclado (P) comprende
- 65 a) por lo menos 50% en peso de polietileno reciclado (A), y

b) 0.5 a 15% en peso de un copolímero de etileno (B) que comprende unos grupos que contienen silicio hidrolizables.

5 15. Utilización de un copolímero de etileno (B) que comprende unos grupos que contienen silicio hidrolizables como un compatibilizador modificador para una composición de polietileno reciclado (P), en la que la composición de polietileno reciclado (P) comprende

a) por lo menos 50% en peso de polietileno reciclado (A), y

10 b) 0.5 a 15% en peso de un copolímero de etileno (B) que comprende unos grupos que contienen silicio hidrolizables.

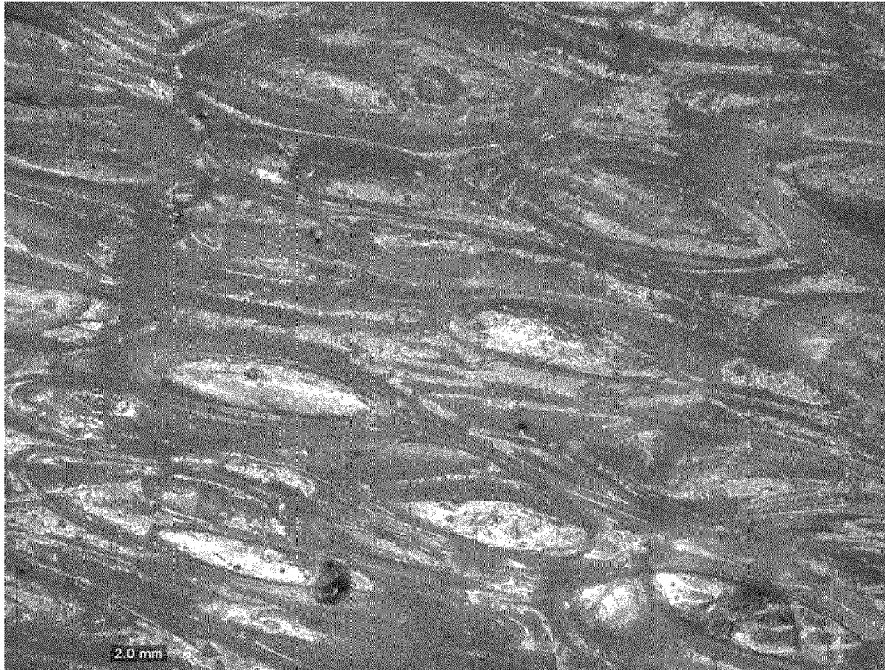


Fig. 1



Fig. 2