(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 830 427**

(51) Int. CI.:

C08L 23/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2017 E 17192787 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2020 EP 3406666**

(54) Título: **Procedimiento para mejorar la calidad del polietileno reciclado no homogéneo mediante el mezclado con polietileno virgen y artículo realizado a partir de estas mezclas**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.06.2021

(73) Titular/es:

TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY (100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE

(72) Inventor/es:

TROLEZ, YVES

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

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

Procedimiento para mejorar la calidad del polietileno reciclado no homogéneo mediante el mezclado con polietileno virgen y artículo realizado a partir de estas mezclas

Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para reciclar desechos de polietileno de alta densidad (HDPE) para obtener una mezcla de polímeros que tiene buenas propiedades mecánicas y bajos niveles de geles.

Antecedentes de la invención

El polietileno se usa en la producción de diversos productos, tal como en la producción de películas.

En la actualidad, es deseable intentar reciclar y reutilizar los materiales plásticos, conocidos comúnmente como resina postconsumo (PCR). Para mejorar las propiedades mecánicas de la PCR, se conoce su mezclado con una resina virgen. Un ejemplo de dicho procedimiento se proporciona en el documento EP3074464 en el que una resina postconsumo de polietileno de alta densidad se mezcla con una resina de polietileno catalizada por Ziegler-Natta, virgen, que tiene una distribución de peso molecular multimodal. La mezcla resultante es adecuada para la producción de recipientes, tales como botellas, y muestra buena rigidez, buena resistencia al agrietamiento por tensión ambiental y buenas propiedades en términos de color y olor.

Sin embargo, los intentos de reciclar materiales plásticos para la fabricación de películas son difíciles, debido a su falta de homogeneidad. Esto dificulta su uso en aplicaciones de películas. De hecho, los problemas de homogeneidad resultan en defectos en las películas, denominados también "ojos de pez" o "geles", estos defectos afectan negativamente a la calidad y a las propiedades mecánicas de las películas producidas. Como resultado, la procesabilidad de estos materiales se reduce y no hay posibilidad de producir películas delgadas. Podría ser interesante encontrar una solución que permita el uso de productos reciclados para producir películas u otros artículos sin afectar negativamente a su calidad.

Un objeto de la invención es proporcionar dicha solución. Un objeto de la invención es proporcionar un agente de curado para material reciclado que permita la producción de artículos con pocos defectos, tales como geles. Un objeto de la invención es proporcionar un agente de curado para material reciclado que permita la producción de artículos con pocos defectos, tales como geles. Un objeto de la invención es proporcionar un agente de curado para material reciclado que permita la producción de artículos con pocos defectos, tales como geles, y buenas propiedades mecánicas.

Sumario de la invención

Se ha encontrado sorprendentemente que es posible eliminar los geles en las mezclas que comprenden PCR mediante la adición de un polietileno catalizado con cromo.

De esta manera, según un primer aspecto, la invención proporciona un procedimiento para producir una composición de polietileno que comprende una resina postconsumo (PCR), que comprende las etapas de:

- proporcionar un componente A, que es una resina postconsumo de polietileno (PCR) que tiene un $HLMI_A$ de 15 a 70 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg;

- proporcionar un componente B, que es un polietileno catalizado con cromo que tiene un $HLMI_B$ de como máximo 10 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, y una distribución MWD de peso molecular de al menos 10, en el que dicho componente B se selecciona de manera que tenga un $HLMI_B$ que satisface la siguiente relación:

$$HLMI_B \leq \frac{HLMI_A}{n}$$

  siendo n al menos 5; proporcionándose el componente B en pastillas o en forma de polvo, y

- mezclar en fundido los componentes A y B para formar una composición de polietileno en la que el contenido de componente B en la composición polimérica varía del 5 al 50% en peso en base al peso total de la composición de polietileno.

Sorprendentemente, el presente inventor ha encontrado que la adición de una pequeña cantidad de un polietileno catalizado con cromo a las resinas posconsumo (PCR) podría reducir drásticamente los defectos (es decir, los ojos de pez o los geles) que presentan las películas producidas a partir de estas resinas postconsumo. La invención permite el uso de PCRs para la producción de artículos tales como películas, botellas u otros recipientes de alta calidad. El polietileno catalizado con cromo (componente B) actúa como un agente de curado para reducir el número de defectos observados en los artículos en comparación con el número de defectos observados en los artículos producidos en las mismas condiciones solo con PCRs. Además, el inventor ha encontrado que el polietileno catalizado con cromo que puede usarse

como agente de curado debería mostrar una importante diferencia de peso molecular (expresado por el HLMI de las resinas) con las PCRs. Según la invención, y tal como se demuestra en los ejemplos, el HLMI del polietileno catalizado con cromo es al menos cinco veces más bajo que el HLMI de las PCRs para permitir que éste actúe como agente de curado. Este resultado fue inesperado, ya que, según el conocimiento general común, una diferencia importante de peso molecular entre dos componentes de una mezcla genera defectos, tales como ojos de pez.

Cabe señalar que, a partir de la técnica anterior, se conoce la adición de polietileno catalizado con cromo para reducir el número de defectos en las composiciones bimodales o para mejorar las propiedades mecánicas, tales como la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental. Por ejemplo, el documento US 4.536.550 describe una composición de polietileno que tiene tres componentes. Dos componentes (A) y (C) forman un producto bimodal producido por un catalizador Ziegler, el tercero (B) es un polietileno catalizado con cromo que tiene un peso molecular que es más alto que el peso molecular del componente (A) y más bajo que el peso molecular del componente (C). La mezcla resultante muestra alta ESCR. Esto difiere de la presente invención, ya que la presente invención proporciona una mezcla en la que el polietileno catalizado con cromo tiene un peso molecular que es mucho más alto que el peso molecular de la PCR.

El documento WO96/18677 describe una composición de polietileno que contiene el 85-99% en peso de un componente A que tiene una distribución de peso molecular bimodal y un componente B que tiene una distribución de peso molecular unimodal. El componente B tiene un peso molecular que es intermedio entre los dos bloques del componente A. El componente B es un polímero de etileno lineal que tiene un peso molecular comprendido entre 150.000 y 600.000 Da; una distribución de peso molecular entre 3,5 y 9,5, un HLMI entre 0,5 y 10 g/10 min (21,6 kg/190°C) y una densidad comprendida en el intervalo de 910-960 kg/m^3. La cantidad de componente B con relación al producto final está comprendida entre el 1-15% en peso. La composición descrita en este documento es diferente de la de la invención, ya que el documento WO96/18677 tiene como objetivo excluir el polietileno catalizado con cromo como posible componente B.

Preferentemente, pueden usarse una o más de las siguientes realizaciones para definir mejor la resina postconsumo (componente A) a ser usada en el procedimiento de la invención:

- El componente A tiene un $HLMI_A$ de como máximo 65 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, preferentemente de como máximo 60 g/10 min, más preferentemente como máximo 55 g/10 min, y todavía más preferentemente como máximo 50 g/10 min.

- El componente A tiene un $HLMI_A$ de al menos 18 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, preferentemente de al menos 20 g/10 min, y más preferentemente de al menos 25 g/10 minutos.

- El componente A tiene un $MI2_A$ de como máximo 1,5 g/10 min, determinado según las condiciones D de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 2,16 kg, preferentemente de como máximo 1,3 g/10 min, más preferentemente como máximo 1,2 g/10 min, incluso más preferentemente como máximo 1,1 g/10 min, y más preferentemente como máximo 1,0 g/10 min.

- El componente A tiene un $MI2_A$ de al menos 0,15 g/10 min determinado según las condiciones D de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 2,16 kg, preferentemente de al menos 0,18 g/10 min, más preferentemente al menos 0,20 g/10 min, y todavía más preferentemente al menos 0,25 g/10 min.

- El componente A tiene una densidad comprendida entre 0,820 y 0,980 g/cm^3 determinada según la norma ISO 1183 a una temperatura de 23°C.

- El componente A tiene un peso (Mw) molecular promedio en peso de como máximo 220.000 Da, preferentemente de como máximo 200.000 Da, más preferentemente de como máximo 180.000 Da.

- El componente A son películas recicladas y tiene una densidad comprendida entre 0,900 y 0,940 g/cm^3 determinada según la norma ISO 1183 a una temperatura de 23°C.

- El componente A son envases reciclados y tiene una densidad comprendida entre 0,940 y 0,970 g/cm^3 determinada según la norma ISO 1183 a una temperatura de 23°C.

Preferentemente, pueden usarse una o más de las siguientes realizaciones para definir mejor el polietileno catalizado con cromo (componente B) a ser usado en el procedimiento de la invención:

- El componente B es una resina de polietileno proporcionada en forma de pastillas, o el componente B es una pelusa de polietileno proporcionada en forma de polvo.

- El componente B tiene un $HLMI_B$ de como máximo 8 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, preferentemente como máximo 5 g/10 min, más preferentemente como máximo 4 g/10 min, incluso más preferentemente como máximo 3 g/10 min, y más preferentemente como máximo 2,5 g/10 min.

- El componente B tiene un $HLMI_B$ de al menos 0,5 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, preferentemente al menos 0,6 g/10 min, más preferentemente al menos 0,8 g/10 min, incluso más preferentemente al menos 1,0 g/10 min, y más preferentemente al menos 1,2 g/10 min.

- El componente B se selecciona de manera que tenga un $HLMI_B$ que satisfaga la siguiente relación:

$$HLMI_B \leq \frac{HLMI_A}{n}$$

- siendo n al menos 8, preferentemente al menos 10, más preferentemente al menos 12, y todavía más preferentemente al menos 15.

- El componente B es un homopolímero o un copolímero de etileno con uno o más comonómeros seleccionados de entre el grupo que consiste en alfa-olefinas C_3-C_{20}, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno.

- El componente B tiene una densidad comprendida entre 0,900 y 0,970 g/cm^3 determinada según la norma ISO 1183 a una temperatura de 23°C, preferentemente entre 0,940 y 0,965 g/cm^3, más preferentemente entre 0,945 y 0,960 g/cm^3, y todavía más preferentemente entre 0,950 y 0,955 g/cm^3.

- El componente B tiene un peso (Mw) molecular promedio en peso de al menos 250.000 Da, preferentemente de al menos 270.000 Da, más preferentemente de al menos 300.000 Da, incluso más preferentemente de al menos 310.000 Da, más preferentemente de al menos 320.000 Da, e incluso más preferentemente de al menos 330.000 Da.

- El componente B tiene una distribución MWD de peso molecular de al menos 11, preferentemente de al menos 12.

- El componente B se selecciona de manera que tenga un peso (Mw) molecular promedio en peso superior al peso (Mw) molecular promedio en peso del componente A de al menos 130.000 Da, preferentemente de al menos 150.000 Da, más preferentemente de al menos 180.000 Da.

Preferentemente, pueden usarse una o más de las siguientes realizaciones para definir mejor el procedimiento de la invención:

- Opcionalmente, el componente A se somete a una etapa de molienda fina antes de mezclarse en estado fundido, con el fin de obtener un polvo.

- La etapa de mezclado en estado fundido se realiza con una extrusora de doble husillo co-giratoria.

- La etapa de mezclado en estado fundido se realiza en una extrusora a una velocidad de husillo de al menos 100 rpm, preferentemente de al menos 120 rpm. Por ejemplo, la velocidad de husillo puede estar comprendida entre 150 rpm y 1.200 rpm.

- La etapa de mezclado en estado fundido se realiza con una extrusora que funciona con una energía específica de al menos 0,30 kWh/kg, preferentemente al menos 0,32 kWh/kg, más preferentemente al menos 0,34 kWh/kg.

- La etapa de mezclado en estado fundido para formar una composición de polietileno comprende pasar la composición de polietileno fundida a través de uno o más filtros de tamiz que tienen un tamaño de tamiz que varía de 40 a 220, preferentemente de 80 a 200 micrómetros y aislar la composición de polietileno filtrada.

- El procedimiento comprende, además la etapa de proporcionar uno o más componentes C, que son uno o más polietilenos vírgenes, y la etapa de mezclado en estado fundido comprende mezclar los componentes A, B y C para formar una composición de polietileno en la que el contenido de componente B en la composición polimérica está comprendido entre el 5 y el 50% en peso en base al peso total de la composición de polietileno y el contenido de los uno o más componentes C está comprendido entre el 10 y el 65% en peso en base al peso total de la composición de polietileno, preferentemente los uno o más componentes C son o comprenden polietileno con una distribución bimodal.

- El procedimiento comprende además la etapa de proporcionar uno o más componentes C que son un polietileno seleccionado de entre un homopolímero de etileno y/o un copolímero de etileno con uno o más comonómeros seleccionados de entre el grupo que consiste en alfa-olefinas C_3-C_{20}, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno.

- El procedimiento comprende además la etapa de mezclar los componentes A, B y C para formar una composición de polietileno, en la que dicha etapa se realiza durante la etapa de mezclado en estado fundido de los componentes A y B y/o en una etapa posterior.

Preferentemente, pueden usarse una o más de las siguientes realizaciones para definir mejor la composición de polietileno obtenida mediante el procedimiento de la invención:

- El contenido de componente A en la composición de polietileno es de al menos el 20% en peso en base al peso total de la composición de polietileno, preferentemente al menos el 30% en peso, más preferentemente al menos el 50% en peso, incluso más preferentemente al menos el 60% en peso, más preferentemente al menos el 75% en peso, y más preferentemente al menos el 85% en peso.
- El contenido de componente A en la composición de polietileno es como máximo del 95% en peso en base al peso total de la composición de polietileno, preferentemente como máximo del 92% en peso, más preferentemente como máximo del 90% en peso.
- El contenido de componente B en la composición de polietileno es al menos el 6% en peso en base al peso total de la composición de polietileno, preferentemente al menos el 8% en peso.
- El contenido de componente B en la composición de polietileno es como máximo del 40% en peso en base al peso total de la composición de polietileno, preferentemente como máximo del 30% en peso, más preferentemente como máximo del 25% en peso, incluso más preferentemente como máximo del 20% en peso.
- La composición polimérica comprende además un componente C que es polietileno, en el que el contenido del componente C varía del 10 al 65% en peso en base al peso total de la composición de polietileno, preferentemente del 15 al 50% en peso, más preferentemente del 20 al 40% en peso.
- La composición de polietileno tiene un HLMI que varía de 5,0 a 50,0 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg.
- La composición de polietileno tiene un HLMI de al menos 6,0 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, preferentemente de al menos 8,0 g/10 min, más preferentemente de al menos 10,0 g/10 min, incluso más preferentemente de al menos 12,0 g/10 min, y más preferentemente de al menos 15 g/10 min.
- La composición de polietileno tiene un HLMI de como máximo 45,0 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, preferentemente de como máximo 40,0 g/10 min, y más preferentemente de como máximo 35,0 g/10 min.
- La composición de polietileno tiene un MI2 que varía de 0,05 a 2,00 g/10 min determinado según las condiciones D de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 2,16 kg.
- La composición de polietileno tiene un MI2 de al menos 0,06 g/10 min determinado según las condiciones D de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 2,16 kg, preferentemente de al menos 0,10 g/10 min, y más preferentemente de al menos 0,15 g/10 min.
- La composición de polietileno tiene un MI2 de como máximo 0,90 g/10 min determinado según las condiciones D de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 2,16 kg, preferentemente de como máximo 0,80 g/10 min, y más preferentemente de como máximo 0,70 g/10 min.
- La composición de polietileno comprende además del 0,1% en peso al 70% en peso con relación al peso total de la composición de una carga, que es uno o más seleccionados de entre pigmentos, sílice, talco, wollastonita, carbonato cálcico, mica, silicatos, caolín, sulfato de bario, óxidos metálicos e hidróxidos, serrín, grafito y nanotubos de carbono; preferentemente del 1% en peso al 65% en peso con relación al peso total de la composición, y más preferentemente del 10 al 50% en peso.
- La composición de polietileno comprende además del 0,1% en peso al 70% en peso con relación al peso total de la composición de una carga, que es uno o más seleccionados de entre pigmentos, sílice, talco, wollastonita, carbonato cálcico, mica, silicatos, caolín, sulfato de bario, óxidos metálicos e hidróxidos, serrín, grafito y nanotubos de carbono; y la carga se añade a la composición de polietileno durante la etapa de mezclado en estado fundido para formar una composición de polietileno y/o en una etapa posterior.

Según un segundo aspecto, la invención proporciona una composición de polietileno que comprende una resina posconsumo (PCR) producida mediante un procedimiento según el primer aspecto.

Según un tercer aspecto, la invención proporciona el uso de una composición de polietileno que comprende una resina

postconsumo (PCR) producida mediante un procedimiento según el primer aspecto para fabricar un artículo en un procedimiento seleccionado de entre extrusión, moldeo por soplado, inyección, rotomoldeo, moldeo por inyección-soplado, extrusión de tubos y perfiles, extrusión de película fundida, extrusión de película soplada o extrusión de láminas.

Según un cuarto aspecto, la invención proporciona un artículo producido a partir de la composición de polietileno según el segundo aspecto o producido a partir de una mezcla que comprende la composición de polietileno según el segundo aspecto.

Preferentemente, el artículo se selecciona de entre una lámina, una película, un recipiente, una tubería, un perfil o un artículo inyectado, preferentemente el artículo es una película o un recipiente.

Según un quinto aspecto, la invención proporciona el uso de un polietileno catalizado con cromo en un procedimiento para producir una composición de polietileno que comprende una resina postconsumo de polietileno (PCR), en la que el uso comprende:

- proporcionar una resina postconsumo de polietileno que tiene un $HLMI_A$ de 15 a 70 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg;

- proporcionar un polietileno catalizado con cromo que tiene un $HLMI_B$ de como máximo 10 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, en el que dicho componente B se selecciona de manera que tenga un $HLMI_B$ que satisfaga la siguiente relación:

$$HLMI_B \leq \frac{HLMI_A}{n}$$

- siendo n al menos 5, proporcionándose el componente B en pastillas o en forma de polvo; y

- mezclar en estado fundido el polietileno catalizado con cromo con la resina postconsumo de polietileno (PCR) para formar una composición de polietileno en la que el contenido de polietileno catalizado con cromo varía del 5 al 50% en peso en base al peso total de la composición polimérica.

En una realización, la invención proporciona el uso de un polietileno catalizado con cromo en un procedimiento para producir una composición de polietileno que comprende una resina postconsumo de polietileno (PCR), en el que el procedimiento es según el primer aspecto.

Descripción detallada de la invención

Para el propósito de la invención, se proporcionan las siguientes definiciones.

Las expresiones "que comprende", "comprende" y "compuesto por", tal como se usan en la presente memoria, son sinónimos de "que incluye", "incluye" o "contiene", "que contiene", y son inclusivos o abiertos y no excluyen otros miembros, elementos o etapas de procedimiento adicionales no indicados. Las expresiones "que comprende", "comprende" y "compuesto por" incluyen también los términos "que consiste en".

La recitación de intervalos numéricos mediante puntos extremos incluye todos los números enteros y, cuando sea apropiado, las fracciones incluidas en el interior de ese intervalo (por ejemplo, 1 a 5 incluye 1, 2, 3, 4 cuando se hace referencia, por ejemplo, a un número de elementos, e incluye también 1,5, 2, 2,75 y 3,80, cuando se hace referencia, por ejemplo, a mediciones). La enumeración de los puntos extremos incluye también los propios valores de los puntos extremos (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Se pretende que cualquier intervalo numérico indicado en la presente memoria incluya todos los subintervalos incluidos en el mismo. La referencia a lo largo de esta memoria descriptiva a "una realización" o "una realización" significa que un rasgo, una estructura o una característica particular descrita en conexión con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Los rasgos, las estructuras, las características o las realizaciones particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada, tal como será evidente para una persona experta en la técnica a partir de esta descripción, en una o más realizaciones. Además, aunque algunas realizaciones descritas en la presente memoria incluyen algunas, pero no otras, características incluidas en otra realización, se pretende que las combinaciones de características de diferentes realizaciones estén dentro del alcance de la invención y formen realizaciones diferentes, tal como entenderán las personas expertas en la técnica.

A menos que se defina de otra manera, todos los términos usados en la descripción de la invención, incluyendo los términos técnicos y científicos, tienen el significado que entiende comúnmente una persona experta en la técnica a la que pertenece la presente invención. Como medio de orientación adicional, se incluyen definiciones de los términos usados en la descripción para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "mezclado en estado fundido" implica el uso de fuerza de cizalladura, fuerza de extensión, fuerza de compresión, energía térmica o combinaciones que comprenden al menos una de las fuerzas o formas de energía anteriores y se realiza en un equipo de procesamiento en el que las fuerzas indicadas anteriormente son ejercidas por múltiples husillos, husillos co-giratorios o contragiratorios entrelazados, husillos co-giratorios o contragiratorios que no entrelazan, husillos de movimiento alternante, husillos con pasadores, cilindros con pasadores,

rodillos, arietes, rotores helicoidales o combinaciones que comprenden al menos uno de los anteriores. Generalmente, es deseable durante la fusión o el mezclado de la solución de la composición impartir una energía específica de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2 kilovatios-hora/kilogramo (kwh/kg) de la composición. En una realización preferente, el mezclado en estado fundido se realiza en una extrusora de doble husillo co-giratoria.

Las expresiones "polietileno" (PE) y "polímero de etileno" pueden usarse como sinónimos. El término "polietileno" abarca homopolímero de etileno, así como copolímero de etileno que puede derivarse a partir de etileno y uno o más comonómeros seleccionados de entre el grupo que consiste en alfa-olefinas C_3-C_{20}, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno.

Tal como se usa en la presente memoria, el término "polietileno" solo se refiere tanto a "resina o pastillas de polietileno" como a "pelusa o polvo de polietileno".

Las expresiones "pelusa de polietileno" o "polvo de polietileno", tal como se usan en la presente memoria, se refieren al material de polietileno con la partícula catalizadora dura en el núcleo de cada grano y se define como el material polimérico después de salir del reactor de polimerización (o el reactor de polimerización final en el caso de varios reactores conectados en serie).

Las expresiones "resina de polietileno", tal como se usan en la presente memoria, se refieren a pelusa o polvo de polietileno que se extruye y/o se funde y/o granula y puede producirse mediante combinación y homogeneización de la resina de polietileno, tal como se enseña en la presente memoria, por ejemplo, con un equipo de mezclado y/o de extrusión. Tal como se usa en la presente memoria, las expresiones "pastillas de polietileno" se refieren a una resina de polietileno que ha sido dada en forma de pastillas.

Bajo condiciones normales de producción en una planta de producción, se espera que el índice de fusión (MI2, HLMI, MI5) sea diferente para la pelusa y para la resina de polietileno. Bajo condiciones normales de producción en una planta de producción, se espera que la densidad sea ligeramente diferente para la pelusa y para la resina de polietileno. A menos que se indique lo contrario, la densidad y el índice de fusión de la resina de polietileno se refieren a la densidad y al índice de fusión medidos en la resina de polietileno tal como se ha definido anteriormente. La densidad de la resina de polietileno se refiere a la densidad del polímero como tal, sin incluir aditivos, tales como, por ejemplo, pigmentos a menos que se indique lo contrario.

Las expresiones "polietileno de alta densidad", que pueden abreviarse como "HDPE", se usan generalmente para designar polietilenos que tienen una densidad de al menos 0,940 g/cm^3. Las expresiones "polietileno de baja densidad", que pueden abreviarse como "LDPE", se usan generalmente para indicar polietilenos que tienen una densidad de al menos 0,910 a 0,925 g/cm^3. Las expresiones "polietileno lineal de baja densidad", que pueden abreviarse como "LLDPE", se usan generalmente para indicar polietilenos que tienen un número significativo de ramas cortas y ninguna rama larga; y una densidad de aproximadamente 0,920 g/cm^3.

Las expresiones "polietileno virgen" se usan para indicar un polietileno obtenido directamente a partir de una planta de polimerización de etileno. La expresión "obtenido directamente" pretende incluir que el polietileno puede pasarse opcionalmente a través de una etapa de granulación o una etapa de aditivación o ambas.

Las expresiones "resina postconsumo", que puede abreviarse como "PCR", se usan para indicar el componente de desecho, que consiste en envases de polietileno. Dicha PCR puede ser envases de HDPE, tales como botellas o recipientes tales como residuos domésticos; así como envases de LDPE y/o LLDPE tales como películas recogidas en supermercados. La PCR que comprende HDPE no negro se selecciona preferentemente a partir de residuos de envases de productos lácteos, tales como una botella de leche inglesa. La PCR seleccionada puede comprender hasta un 10% en peso con respecto al peso total de la PCR, de uno o más polímeros diferentes del polietileno (por ejemplo, polipropileno o etileno-acetato de vinilo). La PCR seleccionada puede comprender polímeros de diferentes densidades y/o diferentes pesos moleculares (por ejemplo, una mezcla de LDPE y LLDPE).

Los sistemas catalizadores basados en cromo se refieren a catalizadores obtenidos mediante deposición de óxido de cromo sobre un soporte, por ejemplo, un soporte de sílice o aluminio.

Los sistemas catalizadores Ziegler-Natta se forman generalmente a partir de la combinación de un componente metálico (es decir, un precursor de catalizador) con uno o más componentes adicionales, tales como un soporte de catalizador, un cocatalizador y/o uno o más donantes de electrones.

Los catalizadores de metaloceno son compuestos de metales de transición del grupo IV de la tabla periódica, tales como titanio, circonio, hafnio, etc., y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y un ligando compuesto por uno o dos grupos de ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados.

Tal como se usa en la presente memoria, "mezcla", "mezcla de polímeros" y términos similares se refieren a una composición de dos o más compuestos, por ejemplo, dos o más polímeros o un polímero con al menos otro compuesto.

Los rasgos, las estructuras, las características o las realizaciones particulares pueden combinarse de cualquier manera

adecuada, tal como resultará evidente para una persona experta en la técnica a partir de la presente descripción, en una o más realizaciones.

La invención proporciona un procedimiento para producir una composición de polietileno que comprende una resina postconsumo (PCR) que comprende las etapas de:

- proporcionar un componente A, que es una resina postconsumo de polietileno (PCR) que tiene un $HLMI_A$ que varía de 15 a 70 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg;

- proporcionar un componente B que es un polietileno catalizado con cromo que tiene un $HLMI_B$ de como máximo 10 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, en el que dicho componente B se selecciona de manera que tenga un $HLMI_B$ que satisfaga la siguiente relación:

$$HLMI_B \leq \frac{HLMI_A}{n}$$

- siendo n al menos 5, proporcionándose el componente B en pastillas o en forma de polvo; y

- mezclar en estado fundido los componentes A y B para formar una composición de polietileno en la que el contenido de componente B en la composición polimérica varía del 5 al 50% en peso en base al peso total de la composición de polietileno.

Selección de la resina postconsumo (componente A)

El componente A puede proporcionarse en forma de copos o pastillas. Opcionalmente, el componente A se proporciona en forma de polvo. La PCR que se proporciona en forma de escamas se ha usado y se ha recogido como residuo. Si la PCR se extruye y filtra adicionalmente, se proporciona en forma de pastillas.

El componente A tiene un $HLMI_A$ de como máximo 70 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, preferentemente de como máximo 65 g/10 min, más preferentemente como máximo 60 g/10 min, incluso más preferentemente como máximo 55 g/10 min, y más preferentemente como máximo 50 g/10 min.

El componente A tiene un $HLMI_A$ de al menos 15 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, preferentemente de al menos 18 g/10 min, más preferentemente al menos 20 g/10 min, e incluso más preferentemente de al menos 25 g/10 min.

Preferentemente, el componente A tiene un MI2 de como máximo 1,5 g/10 min determinado según las condiciones D de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 2,16 kg, preferentemente de como máximo 1,3 g/10 min, más preferentemente de como máximo 1,2 g/10 min, incluso más preferentemente de como máximo 1,1 g/10 min, y más preferentemente de como máximo 1,0 g/10 min.

Preferentemente, el componente A tiene un $MI2_A$ de al menos 0,15 g/10 min determinado según las condiciones D de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 2,16 kg, preferentemente de al menos 0,18 g/10 min, más preferentemente al menos 0,20 g/10 min, e incluso más preferentemente al menos 0,25 g/10 min.

Cuando el componente A contiene dos o más resinas de polietileno de diferente índice de fusión, el MI2 o el HLMI a considerar es el MI2 o el HLMI medido en la mezcla de dichas dos o más resinas de polietileno.

Preferentemente, el componente A tiene un peso (Mw) molecular promedio en peso de como máximo 220.000 Da, preferentemente de como máximo 200.000 Da, más preferentemente de como máximo 180.000 Da.

En una realización, el componente A tiene una distribución de peso molecular monomodal. En otra realización, el componente A tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal. El componente A puede ser monomodal o multimodal.

Tal como se usa en la presente memoria, las expresiones "polietileno monomodal" o "polietileno con una distribución de peso molecular monomodal" se refieren a polietileno que tiene un máximo en su curva de distribución de peso molecular, que se define también como una curva de distribución unimodal. Tal como se usa en la presente memoria, las expresiones "polietileno con una distribución de peso molecular bimodal" o "polietileno bimodal" se refieren a polietileno que tiene una curva de distribución que es la suma de dos curvas de distribución de peso molecular unimodales, y se refiere a un producto de polietileno que tiene dos poblaciones de macromoléculas de polietileno distintas, pero posiblemente superpuestas, cada una de las cuales tiene diferentes pesos moleculares medios en peso.

Tal como se usa en la presente memoria, las expresiones "polietileno con una distribución de peso molecular multimodal" o "polietileno multimodal" se refieren a polietileno con una curva de distribución que es la suma de al menos dos,

preferentemente más de dos, curvas de distribución unimodales, y se refieren a un producto de polietileno que tiene dos o más poblaciones de macromoléculas de polietileno distintas, pero posiblemente superpuestas, cada una de las cuales tiene pesos moleculares promedios en peso diferentes. El polietileno multimodal puede tener una distribución de peso molecular "monomodal aparente", que es una curva de distribución de peso molecular con un solo pico y sin hombros. En una realización, dicha resina de polietileno que tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente bimodal, puede obtenerse mezclando físicamente al menos dos fracciones de polietileno.

La densidad del componente A varía entre 0,820 g/cm^3 y 0.980 g/cm^3. Preferentemente, el polietileno tiene una densidad de como máximo 0,960 g/cm^3. Preferentemente, el polietileno tiene una densidad de al menos 0,850 g/cm^3, más preferentemente de al menos 0,900 g/cm^3, incluso más preferentemente de al menos 0,910 g/cm^3 y más preferentemente de al menos 0,915 g/cm^3. La densidad se determina según la norma ISO 1183 a una temperatura de 23°C.

En una realización, el componente A está compuesto por películas recicladas y tiene una densidad que varía de 0,900 a 0,940 g/cm^3 determinada según la norma ISO 1183 a una temperatura de 23°C.

En otra realización, el componente A está compuesto por recipientes reciclados y tiene una densidad que varía de 0,940 a 0,970 g/cm^3 determinada según la norma ISO 1183 a una temperatura de 23°C.

El componente A comprende polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y mezclas de los mismos.

El componente A comprende uno o más polietilenos seleccionados de entre homopolímeros, copolímeros de etileno y al menos un comonómero, o una mezcla de los mismos. Los comonómeros adecuados comprenden, pero no se limitan a, alfa-olefinas C_3-C_{20} alifáticas. Los ejemplos de alfa-olefinas C_3-C_{20} alifáticas adecuadas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno.

El término "copolímero" se refiere a un polímero que se obtiene uniendo etileno y al menos un comonómero en la misma cadena polimérica. El término "homopolímero" se refiere a un polímero que se fabrica en ausencia de comonómero o con menos del 0,1% en peso, más preferentemente menos del 0,05% en peso, más preferentemente menos del 0,005% en peso de comonómero en base al peso total del copolímero.

En el caso en el que el componente A es o comprende un copolímero de etileno, comprende al menos un 0,1% en peso de comonómero, preferentemente al menos un 1% en peso en base al peso total del copolímero. El copolímero de etileno comprende hasta un 10% en peso de comonómero en base al peso total del copolímero, y más preferentemente hasta un 6% en peso. En una realización de la invención, el comonómero es 1-hexeno.

Selección del polietileno catalizado con cromo (componente B)

El procedimiento de la invención proporciona la mezcla de la resina postconsumo (es decir, el componente A) con polietileno catalizado con cromo (componente B). Dicho polietileno catalizado con cromo es una resina de polietileno, o una pelusa de polietileno, producida usando un sistema catalizador basado en cromo. Los sistemas catalizadores basados en cromo (conocidos también en la técnica como "sistemas catalizadores de tipo Phillips") se conocen desde la década de 1950. Puede usarse cualquier sistema catalizador basado en cromo conocido en la técnica para obtener el polietileno según la invención. Los sistemas catalizadores basados en cromo se refieren a catalizadores obtenidos mediante deposición de óxido de cromo sobre un soporte, por ejemplo, un soporte de sílice o aluminio. Los ejemplos ilustrativos de catalizadores de cromo comprenden, pero no se limitan a, $CrSiO_2$ o $CrAl_2O_3$.

Un ejemplo de un catalizador basado en cromo particularmente preferente es el catalizador basado en cromo preparado según el documento EP 2004704, que se incorpora en su totalidad a la presente memoria, por referencia.

El componente B tiene un $HLMI_B$ de como máximo 10 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, preferentemente de como máximo 8 g/10 min, más preferentemente como máximo 5 g/10 min, incluso más preferentemente como máximo 4 g/10 min, más preferentemente como máximo 3 g/10 min, e incluso más preferentemente como máximo 2,5 g/10 min.

El componente B tiene un $HLMI_B$ de al menos 0,5 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, preferentemente de al menos 0,6 g/10 min, más preferentemente al menos 0,8 g/10 min, incluso más preferentemente al menos 1,0 g/10 min, y más preferentemente de al menos 1,2 g/10 min.

El componente B se selecciona de manera que tenga un $HLMI_B$ que satisfaga la siguiente relación:

$$HLMI_B \leq \frac{HLMI_A}{n}$$

siendo n al menos 5, preferentemente al menos 8, más preferentemente al menos 10, incluso más preferentemente al menos 12 y más preferentemente al menos 15.

En una realización preferente, el componente B tiene un peso (Mw) molecular promedio en peso de al menos 250.000 Da, preferentemente de al menos 270.000 Da, más preferentemente de al menos 300.000 Da, incluso más preferentemente de al menos 310.000 Da, más preferentemente al menos 320.000 Da, e incluso más preferentemente al menos 330.000 Da.

De manera ventajosa, el componente B se selecciona de manera que tenga un peso (Mw) molecular promedio en peso superior al peso (Mw) molecular promedio en peso del componente A de al menos 130.000 Da, preferentemente de al menos 150.000 Da, más preferentemente de 180.000 Da.

El componente B tiene una distribución (MWD) de peso molecular definida como Mw/Mn, es decir, la relación entre el peso (Mw) molecular promedio en peso y el peso (Mn) molecular promedio en número, de al menos 10, preferentemente de al menos 11, más preferentemente de al menos 12.

El componente B es un homopolímero o un copolímero de etileno con al menos un comonómero o una mezcla de los mismos. Los comonómeros adecuados comprenden, pero no se limitan a, alfa-olefinas C_3-C_{20} alifáticas. Los ejemplos de alfa-olefinas C_3-C_{20} alifáticas adecuadas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno.

En este caso, una vez más, el término "copolímero" se refiere a un polímero que se prepara uniendo etileno y al menos un comonómero en la misma cadena polimérica. El término homopolímero se refiere a un polímero que se fabrica en ausencia de comonómero o con menos del 0,1% en peso en base al peso total del copolímero, más preferentemente menos del 0,05% en peso, más preferentemente menos del 0,005% en peso de comonómero.

En el caso en el que el componente B es o comprende un copolímero de etileno, comprende al menos el 0,1% en peso de comonómero, preferentemente al menos el 1% en peso en base al peso total del copolímero. El copolímero de etileno comprende hasta un 10% en peso de comonómero en base al peso total del copolímero, y más preferentemente hasta un 6% en peso. En una realización de la invención, el comonómero es 1-hexeno.

El componente B tiene una densidad que varía de 0,900 a 0,970 g/cm^3 determinada según la norma ISO 1183 a una temperatura de 23°C. Preferentemente, el componente B es un polietileno de densidad media con una densidad que varía de 0,940 a 0,965 g/cm^3, preferentemente de 0,945 a 0,960 g/cm^3 y más preferentemente de 0,950 a 0,955 g/cm^3.

El procedimiento

Opcionalmente, el componente A se somete a una etapa de molienda fina antes de mezclarse en estado fundido. Una etapa de molienda fina resulta en que el componente A esté en forma de polvo.

Preferentemente, la etapa de mezclado en estado fundido se realiza con una extrusora de doble husillo co-giratoria.

La etapa de mezclado en estado fundido se realiza en una extrusora a una velocidad de husillo de al menos 100 rpm, preferentemente de al menos 120 rpm. Por ejemplo, la velocidad de husillo puede variar entre 150 rpm y 1.200 rpm.

La etapa de mezclado en estado fundido se realiza con una extrusora que funciona con una energía específica de al menos 0,30 kWh/kg, preferentemente al menos 0,32 kWh/kg, más preferentemente al menos 0,34 kWh/kg.

La etapa de mezclado en estado fundido para formar una composición de polietileno comprende opcionalmente pasar la composición de polietileno fundido a través de uno o más filtros de tamiz que tienen un tamaño de tamiz que varía de 40 a 220, preferentemente de 80 a 200 micrómetros y aislar la composición de polietileno filtrada.

En una realización, el procedimiento comprende además la etapa de proporcionar uno o más componentes C que son uno o más polietilenos vírgenes y la etapa de mezclado en estado fundido comprende mezclar los componentes A, B y C para formar una composición de polietileno en la que el contenido de componente B en la composición polimérica varía del 5 al 50% en peso en base al peso total de la composición de polietileno, preferentemente uno o más componentes C son polietileno con una distribución bimodal.

La etapa de mezclar en estado fundido los componentes A, B y C para formar una composición de polietileno puede realizarse en una o más etapas. En una realización preferente, se realiza en dos etapas en las que, en una primera etapa, los componentes A y B se mezclan en estado fundido para formar una primera composición de polietileno, y en una etapa posterior, dicha primera composición de polietileno se mezcla en estado fundido con uno o más componentes C. En otra realización, se realiza en dos etapas en las que, en una primera etapa, los componentes A, B y C se mezclan en estado fundido para formar una primera composición de polietileno y, en una etapa posterior, dicha primera composición de polietileno se mezcla en estado fundido con uno o más componentes C, en el que el componente C es igual o diferente en las dos etapas.

De manera similar, la etapa de mezclar en estado fundido los componentes A, B, una o más cargas y el componente C opcional, para formar una composición de polietileno puede realizarse en una o más etapas. En una realización preferente, se realiza en dos etapas en las que, en una primera etapa, los componentes A y B se mezclan en estado fundido para formar una primera composición de polietileno y, en una etapa posterior, dicha primera composición de polietileno se

mezcla en estado fundido con una o más cargas. En otra realización, se realiza en dos etapas en las que, en una primera etapa, los componentes A, B, una o más cargas y el componente C opcional, se mezclan en estado fundido para formar una primera composición de polietileno y, en una etapa posterior, dicha primera composición de polietileno se mezcla en estado fundido con una o más cargas y un componente C opcional, en la que las una o más cargas son iguales o diferentes en las dos etapas, y el componente C opcional es igual o diferente en las dos etapas.

De esta manera, en una realización preferente, la composición de polietileno comprende, además del 0,1% en peso al 70% en peso con relación al peso total de la composición de una carga, que es uno o más seleccionados de entre pigmentos, sílice, talco, wollastonita, carbonato cálcico, mica, silicatos, caolín, sulfato de bario, óxidos de metales e hidróxidos, serrín, grafito y nanotubos de carbono; y la carga se añade a la composición de polietileno durante la etapa de mezclado en estado fundido de los componentes A y B para formar una composición de polietileno y/o en una etapa posterior.

El procedimiento comprende además la etapa de proporcionar uno o más componentes C que son un polietileno seleccionado de entre un homopolímero de etileno y/o un copolímero de etileno con uno o más comonómeros seleccionados de entre propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno.

La composición de polietileno obtenida mediante el procedimiento

El contenido de componente A en la composición de polietileno es de al menos el 20% en peso en base al peso total de la composición de polietileno, preferentemente al menos el 30% en peso, más preferentemente al menos el 50% en peso, incluso más preferentemente al menos el 60% en peso, más preferentemente al menos el 75% en peso, y más preferentemente al menos el 85% en peso.

El contenido de componente A en la composición de polietileno es como máximo del 95% en peso en base al peso total de la composición de polietileno, preferentemente como máximo el 92% en peso, más preferentemente como máximo el 90% en peso.

El contenido de componente B en la composición de polietileno es al menos el 5% en peso en base al peso total de la composición de polietileno, preferentemente al menos el 6% en peso, y más preferentemente al menos el 8% en peso.

El contenido de componente B en la composición de polietileno es como máximo del 50% en peso en base al peso total de la composición de polietileno, preferentemente como máximo el 45% en peso, más preferentemente como máximo el 40% en peso, incluso más preferentemente como máximo el 35% en peso, más preferentemente como máximo el 30% en peso, e incluso más preferentemente como máximo el 25% en peso o como máximo el 20% en peso.

La composición polimérica comprende además un componente C que es polietileno, en el que el contenido del componente C varía del 10 al 65% en peso en base al peso total de la composición de polietileno, preferentemente del 15 al 50% en peso, más preferentemente del 20 al 40% en peso.

La composición de polietileno tiene un HLMI que varía de 5,0 a 50,0 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg.

La composición de polietileno tiene un HLMI de al menos 6,0 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, preferentemente de al menos 8,0 g/10 min, más preferentemente al menos 10,0 g/10 min, incluso más preferentemente de al menos 12,0 g/10 min, y más preferentemente de al menos 15 g/10 min.

La composición de polietileno tiene un HLMI de como máximo 45,0 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, preferentemente de como máximo 40,0 g/10 min, y más preferentemente de como máximo 35,0 g/10 min.

En una realización, la composición de polietileno tiene un MI2 que varía de 0,05 a 2,00 g/10 min determinado según las condiciones D de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190ºC y bajo una carga de 2,16 kg.

Preferentemente, la composición de polietileno tiene un MI2 de al menos 0,06 g/10 min determinado según las condiciones D de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 2,16 kg, preferentemente de al menos 0,10 g/10 min, y más preferentemente de al menos 0,15 g/10 min.

Preferentemente, la composición de polietileno tiene un MI2 de como máximo 0,90 g/10 min determinado según las condiciones D de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 2,16 kg, preferentemente de como máximo 0,80 g/10 min. y más preferentemente de como máximo 0,70 g/10 min.

Opcionalmente, la composición de polietileno comprende además del 0,1% en peso al 70% en peso con relación al peso total de la composición, de una carga, dependiendo de la aplicación considerada. Preferentemente, la composición de polietileno comprende además del 1% en peso al 65% en peso de carga con relación al peso total de la composición, y más preferentemente del 10 al 50% en peso.

La carga preferente puede ser una o más seleccionadas de entre pigmentos, sílice, talco, wollastonita, carbonato cálcico, mica, silicatos, caolín, sulfato de bario, óxidos metálicos e hidróxidos, harinas de madera, grafitos, nanotubos de carbono y cualquier mezcla de los mismos. En una realización preferente, la carga comprende o es serrín.

Los pigmentos preferentes incluyen sustancias orgánicas e inorgánicas y son uno o más seleccionados de entre negro de humo, TiO_2, ZnO, óxidos de cromo, óxidos de hierro, pigmentos azo, ftalocianinas, quinacridonas, pigmentos de perileno, derivados de naftaleno, isoindolinas, pigmentos de antraquinona.

Los artículos

La invención proporciona un artículo producido a partir de la composición de polietileno según el segundo aspecto o producido a partir de una mezcla que comprende la composición de polietileno según el segundo aspecto.

Preferentemente, el artículo se selecciona de entre una lámina, una película, un recipiente, una tubería, un perfil o un artículo inyectado. Preferentemente, el artículo es una película o un recipiente, tal como una botella.

Procedimientos de ensayo

El índice de fusión de alta carga (HLMI) de polietileno y composiciones de polietileno se determina según el procedimiento de la norma ISO 1133:2005, condiciones G, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg.

El índice de fusión (MI2) del polietileno y de las composiciones de polietileno se determina según el procedimiento de la norma ISO 1133:2005, condiciones D, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 2,16 kg.

La densidad del polietileno se mide según el procedimiento de la norma ISO 1183 a una temperatura de 23°C.

El peso molecular Mn (peso molecular medio en número), Mw (peso molecular medio en peso), Mz (peso molecular medio en z) y la distribución del peso molecular d (Mw/Mn) y d' (Mz/Mw) se determinan mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y, en particular, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Brevemente, se usó un GPC-IR5 de Polymer Char: se disolvieron 10 mg de muestra de polietileno a 160°C en 10 ml de triclorobenceno (calidad técnica) durante 1 hora. Las condiciones analíticas para la GPC-IR de Polymer Char son:

- Volumen de inyección: +/- 0,4 ml;
- Preparación de muestra y automática temperatura de inyector: 160°C;
- Temperatura de la columna: 145°C;
- Temperatura del detector: 160°C;
- Conjunto de columnas: 2 Shodex AT-806MS y 1 Styragel HT6E;
- Caudal: 1 ml/min;
- Detector: detector de infrarrojos IR5 (2.800-3.000 cm^{-1});
- Calibración: patrones estrechos de poliestireno (disponibles comercialmente);
- Cálculo para polietileno: Basado en la relación Mark-Houwink ($\log_{10}(M_{PE}) = 0{,}965909\text{-}\log_{10}(M_{PS})$ - 0,28264); corte en el extremo de peso molecular bajo en M_{PE} = 1.000.

Los promedios de peso molecular usados en el establecimiento de las relaciones peso molecular/propiedad son el peso molecular promedio en número (M_n), promedio en peso (M_w) y promedio en z (M_z). Estos promedios se definen mediante las siguientes expresiones y se determinan a partir del M_i calculado:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i W_i / M_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i / M_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i M_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i^2}{\sum_i h_i M_i}$$

Aquí, N_i y W_i son el número y el peso, respectivamente, de moléculas que tienen un peso molecular Mi. La tercera representación en cada caso (más a la derecha) define cómo se obtienen estos promedios a partir de los cromatogramas SEC. h_i es la altura (desde la línea de base) de la curva SEC en la i-ésima fracción de elución y M_i es el peso molecular de las especies que eluyen en este incremento.

La distribución de peso molecular (MWD) se calcula entonces como Mw/Mn.

Medición de defectos (ojo de pez o recuento de geles): Los recuentos de defectos se miden automáticamente en la película fundida.

La película se fabrica y analiza en una máquina OCS (Optical Control System).

La máquina consta de diferentes partes. Hay una extrusora con una matriz plana de 150 mm seguida de dos rodillos de enfriamiento y una bobinadora. El sistema analizador de películas está compuesto por una lámpara halógena y una cámara óptica montadas una frente a la otra. La película transparente o translúcida de 50 µm de espesor pasa entre la lámpara y la cámara a aproximadamente 3 m por minuto. Se analizan 5 m^2 de la película.

Solo los defectos mayores de 100 µm son tenidos en cuenta por el sistema analizador y de adquisición de datos.

Los resultados se expresan en términos de número de defectos por metro cuadrado. Se clasifican en función del tamaño. La superficie de cada defecto es medida por el analizador. El tamaño se calcula como el diámetro equivalente de cada defecto calculado como si fuera un disco perfecto. El área total de defectos es la suma de todas las áreas de defecto sobre la superficie total de la película analizada (en ppm).

El contenido de comonómero de un polietileno se determina mediante un análisis ^{13}C-NMR de pastillas según el procedimiento descrito por G. J. Ray y col. en Macromolecules, vol. 10, N° 4, 1977, pág. 773-778.

El análisis ^{13}C-NMR se realiza usando un espectrómetro Bruker NMR de 400 MHz o 500 MHz en condiciones bajo las cuales la intensidad de la señal en el espectro es directamente proporcional al número total de átomos de carbono contribuyentes en la muestra. Dichas condiciones son bien conocidas por las personas expertas e incluyen, por ejemplo, suficiente tiempo de relajación, etc. En la práctica, la intensidad de una señal se obtiene a partir de su integral, es decir, el área correspondiente. Los datos se adquieren usando desacoplamiento de protones, de 2.000 a 4.000 exploraciones por espectro con 10 mm a temperatura ambiente o 240 exploraciones por espectro con una criosonda de 10 mm, un retardo de repetición de pulso de 11 segundos y una anchura espectral de 25.000 Hz (+/- 3.000 Hz). La muestra se prepara disolviendo una cantidad suficiente de polímero en 1,2,4-triclorobenceno (TCB, 99%, grado espectroscópico) a 130°C y agitando ocasionalmente para homogeneizar la muestra, seguido de la adición de hexadeuterobenceno (C_6D_6, grado espectroscópico) y una pequeña cantidad de hexametildisiloxano (HMDS, 99,5+%), sirviendo el HMDS como patrón interno. Para proporcionar un ejemplo, se disuelven aproximadamente de 200 mg a 600 mg de polímero en 2,0 ml de TCB, seguido de la adición de 0,5 ml de C_6D_6 y de 2 a 3 gotas de HMDS.

Tras la adquisición de datos, los cambios químicos se referencian a la señal del patrón interno HMDS, a la que se le asigna un valor de 2,03 ppm.

La energía específica es la cantidad de energía mecánica transferida al polímero durante la extrusión, y se calculó con la siguiente fórmula:

$$ES = Pm/Q$$

en la que:

ES: Energía específica (kWh/kg)

Pm: Energía mecánica para hacer girar los husillos de la extrusora (kW/h)

Q: Salida de la extrusora (kg)

Dependiendo del tipo de extrusora, Pm se midió de diferentes maneras.

Pm se midió siempre en el motor eléctrico de la extrusora. No se tiene en cuenta la eficiencia de la caja de cambios.

Brabender:

$$Pm=T \times Tmax \times N \times 2xPi/1000$$

T: Porcentaje de par

Tmax: Par máximo suministrado por el motor eléctrico

N: Velocidad del husillo (rpm)

Clextral y Fairex

$$Pm=(U \times I)/1000$$

U: Tensión medida en el motor eléctrico (V)

I: Intensidad de corriente medida en el motor eléctrico (A)

El tipo de extrusoras usadas fueron las siguientes:

Brabender:

Extrusora de doble husillo

Tipo: TSE20 /40

Diámetro del husillo: 20 mm

Longitud del husillo: 40 D

Clextral

Extrusora de doble husillo

Tipo: BC 45

Diámetro del husillo: 50 mm

Longitud del husillo: 30 D

Fairex

Extrusora de un solo husillo

Diámetro del husillo: 30 mm

Longitud del husillo: 30 D

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la invención.

Ejemplos

Las ventajas de las composiciones de polietileno de la invención y el efecto técnico de la adición de polietileno catalizado con cromo en las composiciones se muestran en los siguientes ejemplos.

Materiales

Las resinas postconsumo (PCR)

PCR-1 son pastillas fabricadas mediante mezclado en estado fundido de una mezcla de películas de LDPE y LLDPE recicladas. Las propiedades promedio de PCR-1 son una densidad de 0.925 g/cm^3 determinada según la norma ISO 1183, un HLMI de 38 g/10 min determinado según la norma ISO 1133/G, un MI2 de 0,8 g/10 min determinado según la norma ISO 1133/D, un Mw de 95.100 Da y una MWD de 4,8.

PCR-2 son pastillas fabricadas a partir de botellas de HDPE recicladas. Las propiedades promedio de PCR-2 son una densidad de 0,962 g/cm^3 determinada según la norma ISO 1183, un HLMI de 41 g/10 min determinado según la norma ISO 1133/G, un MI2 de 0,55 g/10 min determinado según la norma ISO 1133/D, un Mw de 123.000 Da y una MWD de 7,7. La PCR2 corresponde a la PCR3, pero se ha extruido adicionalmente.

PCR-3 son escamas fabricadas a partir de botellas de HDPE recicladas. Las propiedades promedio de PCR-3 son una densidad de 0,962 g/cm^3 determinada según la norma ISO 1183, un HLMI de 41 g/10 min determinado según la norma

ISO 1133/G, un MI2 de 0,55 g/10 min determinado según la norma ISO 1133/D, un Mw de 123.000 Da y una MWD de 7,7.

El polietileno

PE-1 es un HDPE catalizado con cromo disponible comercialmente en TOTAL bajo el nombre comercial 56020S. El PE-1 tiene una densidad de 0,952 g/cm3 determinada según la norma ISO 1183, un HLMI de 2,1 g/10 min determinado según la norma ISO 1133/G, una MWD de 14 y un Mw de 340.000 Da. El PE-1 se proporciona en forma de polvo.

PE-2 es un PE catalizado con cromo disponible comercialmente en TOTAL bajo el nombre comercial HF 513. El PE-2 tiene una densidad de 0,934 g/cm3 determinada según la norma ISO 1183, un HLMI de 14,5 g/10 min determinado según la norma ISO 1133/G, una MWD de 14 y un Mw de 220.000 Da. El PE-2 se proporciona en forma de pastillas.

PE-3 es un HDPE catalizado con cromo disponible comercialmente en TOTAL bajo el nombre comercial 56020SXP. El PE-3 tiene una densidad de 0,952 g/cm^3 determinada según la norma ISO 1183, un HLMI de 1,4 g/10 min determinado según la norma ISO 1133/G, una MWD de 14 y un Mw de 340.000 Da. El PE-3 se proporciona en forma de pastillas.

PE-4 es un LDPE producido mediante polimerización por radicales disponible comercialmente en TOTAL bajo el nombre comercial 1700 MN 18 C. El PE-4 tiene una densidad de 0,918 g/cm^3 determinada según la norma ISO 1183 y un MI2 de 70 g/10 min determinado según la norma ISO 1133/D. El PE-4 se proporciona en forma de pastillas.

PE-5 es un mLLDPE producido mediante un catalizador de metaloceno, disponible comercialmente en TOTAL bajo el nombre comercial Lumicene Supertough 22ST05. El PE-5 tiene una densidad de 0,921 g/cm^3 determinada según la norma ISO 1183, un MI2 de 0,5 g/10 min determinado según la norma ISO 1133/D, una MWD de 3,3 y un Mw de 87.000 Da y una distribución bimodal. El PE-5 se proporciona en forma de pastillas.

PE-6 es un mLLDPE producido mediante un catalizador de metaloceno, disponible comercialmente en TOTAL bajo el nombre comercial Lumicene mPE M1810EP. El PE-4 tiene una densidad de 0,917 g/cm^3 determinada según la norma ISO 1183, un MI2 de 1,0 g/10 min determinado según la norma ISO 1133/D, una MWD de 2,7 y un Mw de 93.000 Da. El PE-6 se proporciona en forma de pastillas.

BM-PE está en forma de polvo y es un HDPE bimodal. El BM-PE tiene una densidad de 0,959 g/cm3 determinada según la norma ISO 1183, un HLMI de 26 g/10 min determinado según la norma ISO 1133/G, un MI2 de 0,27 g/10 min determinado según la norma ISO 1133/D, una MWD de 13 y un Mw de 171.000.

Ejemplo 1: Influencia del procedimiento de extrusión y de la elección del polietileno catalizado con cromo – ensayos en PCR-1.

Las composiciones de polietileno preparadas a partir de una mezcla de PCR y un polietileno catalizado con cromo, así como la PCR sola, se analizaron para detectar defectos (es decir, el número de geles).

Cuando se extruyeron, los productos se combinaron mediante un procedimiento clásico de doble extrusión en una extrusora BRABENDER TSE20/40, con o sin pantalla de filtración. La temperatura del cilindro usada fue de 230°C y la velocidad del husillo fue de 150 rpm.

E1 a E5 son ejemplos comparativos con solo PCR1 (no en una mezcla). E1 denota indica las propiedades del material de partida sin ser procesado mediante extrusión. E1 muestra un área total de defectos de aproximadamente el 1,82% (18.198 ppm). En E2, el producto se extruyó, lo que resultó en una fuerte disminución del área total de defectos dividiéndola entre 3. De hecho, E2 muestra un área de defectos de aproximadamente el 0,58% (5.813 ppm). En E3 a E5 se ensayó la influencia de otras condiciones de procesamiento, tales como la presencia de un filtro y/o la molienda del producto antes de la extrusión). Esto resultó en una disminución adicional del área total de defectos hasta aproximadamente el 0,5%.

La Tabla 1a muestra las propiedades de los productos de polietileno.

Tabla 1a

Ensayo			E1	E2	E3	E4	E5
Composición	PCR1	% en peso	100	100	100	100	100
Extrusión	molino		No	No	No	si	si
	salida	kg/h	No	2,02	2,02	2,2	2,0
	velocidad del husillo	rpm	No	150	150	150	150
	específico	kWh/kg	No	0,34	0,38	0,37	0,43
	energía						

Ensayo			E1	E2	E3	E4	E5
	filtro	µm	No	No	80	No	80
OCS	defectos > 100 µm/m^2	geles/m^2	232.393	137.895	135.862	133.183	137.719
	defectos < 300 µm/m^2	geles/m^2	158.316	117.507	118.572	116.926	122.421
	defectos > 600 µm/m^2	geles/m^2	10.426	717	506	429	342
	área total de defectos	ppm	18.198	5.813	5.305	5.083	5.037

E6 y E7 son ejemplos de la invención en los que la PCR-1 se mezcla con un polietileno catalizado con cromo (PE-1). Puede verse que la adición del 10% en peso de PE-1 resulta en otra importante disminución del área total de defectos dividiéndola además entre aproximadamente 2. E4 y E6 se procesaron en las mismas condiciones y E4 muestra un área total de defectos de aproximadamente el 0,51%, mientras que E6 muestra un área total de defectos de aproximadamente el 0,30%. E5 y E7 se procesaron en las mismas condiciones y E5 muestra un área total de defectos de aproximadamente el 0,50%, mientras que E7 muestra un área total de defectos de aproximadamente el 0,22%. Cuando se compara con E1, E6 muestra un área total de defectos dividida entre aproximadamente 6 y E7 dividida entre aproximadamente 8.

E8 y E9 son ejemplos comparativos en los que la PCR-1 se mezcla con otro polietileno que es también un polietileno catalizado con cromo (PE-2). Puede verse que la adición de un 10% en peso de PE-2 resulta en una pequeña disminución del área total de defectos dependiendo de las condiciones de extrusión. E2 y E8 se procesaron en las mismas condiciones y E2 muestra un área total de defectos de aproximadamente el 0,58% mientras que E8 muestra un área total de defectos de aproximadamente el 0,52%. E3 y E9 se procesaron en las mismas condiciones y ambos muestran un área total de defectos de aproximadamente el 0,5% (el 0,53% y el 0,51% respectivamente).

La Tabla 1b muestra las propiedades de las composiciones de polietileno producidas.

Tabla 1b

Ensayo			E6	E7	E8	E9
Composición de la mezcla	PCR1	% en peso	90	90	90	90
	PE-1	% en peso	10	10	-	-
	PE-2	% en peso	-	-	10	10
Extrusión	molino		si	si	No	No
	salida	kg/h	-nd	2,2	2,2	2,2
	velocidad del husillo	rpm	150	150	150	150
	energía específica	kWh/kg	nd	0,34	0,35	0,37
	filtro	µm	No	80	No	80
OCS	defectos> 100	geles/m^2	81.018	67.730	127.690	134.021
	µm/m2					
	defectos < 300 µm/m2	geles/m^2	72.335	61.902	110.257	117.975
	defectos > 600 µm/m2	geles/m^2	291	144	724	519
	área total de defectos	ppm	2.992	2.252	5.252	5.140
	densidad	g/cm3	nd	0,928	nd	0,926
	HLMI	g/10 min	nd	21,5	nd	31,7
	MI2	g/10 min	nd	0,37	nd	0,61
Nd = no determinado						

Ejemplo 2: Influencia de la velocidad del husillo y de la energía específica durante la extrusión – ensayos en PCR-1.

Las composiciones de polietileno preparadas a partir de una mezcla de PCR y un polietileno catalizado con cromo, así como la PCR sola, se analizaron para detectar defectos (es decir, el número de geles). Los productos se extruyeron con la misma extrusora a la misma temperatura que en el Ejemplo 1. En todos los ejemplos, se usó la misma PCR (PCR-1).

E10 y E11 son ejemplos comparativos con PCR-1 sola (no en una mezcla). La diferencia en los defectos observados (en comparación con el ejemplo 1) es el resultado de las diferencias del material de partida, ya que los productos de PCR no tienen propiedades constantes. E10 indica las propiedades del material de partida sin ser procesado mediante extrusión. E10 muestra un área total de defectos de aproximadamente el 1,50% (15.028 ppm). En E11 el producto se extruyó, lo que resultó en una enorme disminución del área total de defectos dividiéndola entre aproximadamente 9 en comparación con E10. De hecho, E11 muestra un área de defectos de aproximadamente el 0,17% (1.694 ppm). De esta manera, ya puede verse un efecto del aumento de la velocidad del husillo y por lo tanto de la energía específica en el procedimiento de extrusión en comparación con E1 y E2 (véase el ejemplo 1).

E12 es un ejemplo de la invención en el que la PCR-1 se mezcla con PE-1. Puede verse que la adición del 10% en peso de PE-1 resulta en otra importante disminución del área total de defectos dividiéndola adicionalmente entre aproximadamente 24 en comparación con E10. De hecho, E12 muestra un área de defectos de aproximadamente el 0,06% (616 ppm).

E13 es un ejemplo de la invención en el que la PCR1 se mezcla con otro polietileno catalizado con cromo (PE-3). Puede verse que la adición del 10% en peso de PE-3 resulta en otra importante disminución del área total de defectos dividiéndola adicionalmente entre aproximadamente 37 en comparación con E10. De hecho, E13 muestra un área de defectos de aproximadamente el 0,04% (408 ppm).

E14 es un ejemplo de la invención en el que la PCR1 se mezcla con PE-1 y PE-4. Puede verse que la adición del 10% en peso de PE-1 y el 10% en peso de PE-4 resulta en otra disminución del área total de defectos dividiéndola adicionalmente entre aproximadamente 15 en comparación con E10. De hecho, E14 muestra un área de defectos de aproximadamente el 0,10% (1.022 ppm).

La Tabla 2 muestra las propiedades de las composiciones de polietileno producidas.

Tabla 2

Ensayo			E10	E11	E12	E13	E14
Composición de la mezcla	PCR1	% en peso	100	100	90	90	80
	PE-1	% en peso	-	-	10	-	10
	PE-3	% en peso	-	-	-	10	-
	PE-4	% en peso	-	-	-	-	10
Extrusión	molino		No	No	No	No	No
	salida	kg/h	No	2,3	2,3	2,3	2,3
	velocidad del husillo	rpm	No	400	400	400	400
	energía específica	kWh/kg	No	0,85	0,98	0,97	0,86
	filtro	µm	No	80	80	80	80
OCS	defectos > 100 µm/m2	geles/m^2	203.784	64.531	24.881	16.922	37.898
	defectos < 300 µm/m2	geles/m^2	141.897	61.704	23.982	16.337	36.015
	defectos > 600 µm/m2	geles/m^2	7.786	73	33	21	34
	área total de defectos	ppm	15.028	1.694	616	408	1.022
	densidad	g/cm3	0,925	0,925	0,927	0,928	0,926
	HLMI	g/10 min	36,9	32,6	22,9	19,2	30,1
	MI2	g/10 min	0,87	0,7	0,4	0,33	0,55

Ejemplo 3: Influencia del procedimiento de extrusión y de la elección del polietileno catalizado con cromo - ensayos en PCR-2.

Las composiciones de polietileno preparadas a partir de una mezcla de PCR y un polietileno catalizado con cromo, así como la PCR sola, se analizaron para detectar defectos (es decir, el número de geles). Las condiciones de extrusión fueron las mismas que en el Ejemplo 1. En todas las composiciones, se usó la misma PCR (PCR-2).

E15 y E16 son ejemplos comparativos con PCR-2 sola (no en una mezcla). E15 indica las propiedades del material de partida sin ser procesado mediante extrusión. E15 muestra un área total de defectos de aproximadamente el 0,47% (4.749 ppm). En E16 el producto se extruyó, lo que resultó en una disminución del área total de defectos dividiéndola entre aproximadamente 3. De hecho, E16 muestra un área de defectos de aproximadamente el 0,16% (1.619 ppm).

En E17 y E18, la PCR-2 se mezcla con PE-2. Puede verse que la adición de 10% en peso de PE-2 resulta en ambos casos en una disminución del área total de defectos dividiéndola entre aproximadamente 4 en comparación con E15. Esta mejora es comparable solo a las condiciones de extrusión. Se cree que la mejora mostrada por E17 y E18 en comparación con E16 es el resultado de la presencia de una etapa de molienda y debida a la dilución.

E19 y E20 son ejemplos de la invención en los que la PCR-2 se mezcla con PE-1. La disminución del área total de defectos es significativa, ya que los resultados de E15 se dividen entre aproximadamente 20 para E19 y entre aproximadamente 27 para E20. En este caso, una vez más, comparando E19 con E17 y E20 con E18, puede observarse la influencia de la elección del polietileno catalizado con cromo.

La Tabla 3 muestra las propiedades de las composiciones de polietileno producidas.

Tabla 3

Ensayo			E15	E16	E17	E18	E19	E20
Composición de la mezcla	PCR-2	% en peso	100	100	90	90	90	90
	PE-1	% en peso	-	-	-	-	10	10
	PE-2	% en peso	-	-	10	10	-	-
Extrusión	molino		No	No	si	si	si	si
	salida	kg/h	No	2	2	2	2,1	2,1
	velocidad del husillo	rpm	No	150	150	150	150	150
	energía específica	kWh/kg	No	0,37	0,39	0,42	0,40	0,44
	filtro	µm	No	No	No	80	No	80
OCS	defectos> 100 µm/m2	geles/m^2	103.730	51.907	37.069	38.080	6.914	5.661
	defectos <300 µm/m2	geles/m^2	88.666	48.111	34.536	35.747	6.340	5.249
	defectos> 600 µm/m2	geles/m^2	1.796	222	181	140	48	27
	área total de defectos	ppm	4.749	1.619	1.140	1.112	227	175
	densidad	g/cm3	nd	nd	nd	0,959	nd	0,961
	HLMI	g/10 min	nd	nd	nd	41	nd	31,7
	MI2	g/10 min	nd	nd	nd	0,5	nd	0,33
Nd = no determinado								

Ejemplo 4: Efecto de la forma del polietileno catalizado con cromo (pastillas o polvo) -ensayos en PCR-2.

Las composiciones de polietileno preparadas a partir de una mezcla de PCR y un polietileno catalizado con cromo, así como la PCR sola, se analizaron para detectar defectos (es decir, el número de geles). Las condiciones de extrusión fueron las mismas que en el Ejemplo 1, excepto por la velocidad del husillo. En todas las composiciones, se usó la misma PCR (PCR-2).

E21 y E22 son ejemplos comparativos con PCR-2 sola (no en una mezcla). E21 indica las propiedades del material de partida sin ser procesado mediante extrusión. E21 muestra un área total de defectos de aproximadamente el 0,46% (4.591 ppm). En E22 el producto se extruyó, lo que resultó en una disminución del área total de defectos dividiéndola entre aproximadamente 2,6. De hecho, E22 muestra un área de defectos de aproximadamente el 0,18% (1.775 ppm).

En el ejemplo de la invención E23, la PCR-2 se mezcla con PE-1. Puede verse que la adición del 10% en peso de PE-1 resulta en una importante disminución del área total de defectos dividiéndola entre aproximadamente 13 en comparación con E21. De hecho, E23 muestra un área de defectos de aproximadamente el 0,03% (350 ppm).

E24 es un ejemplo de la invención en el que la PCR-2 se mezcla con PE-3. Puede verse que la adición del 10% en peso de PE-3 resulta en una importante disminución del área total de defectos dividiéndola entre aproximadamente 13 en comparación con E21. De hecho, E24 muestra un área de defectos de aproximadamente el 0,03% (350 ppm).

La Tabla 4 muestra las propiedades de las composiciones de polietileno producidas.

Tabla 4

Ensayo			E21	E22	E23	E24
Composición de la mezcla	PCR-2	% en peso	100	100	90	90
	PE-1	% en peso	-	-	10	-
	PE-3	% en peso	-	-	-	10
Extrusión	molino		No	No	No	No
	salida	kg/h	No	2,3	2,3	2,3
	velocidad del husillo	rpm	No	150	150	150
	energía específica	kWh/kg	No	0,36	0,39	0,38
	filtro	µm	No	200	200	200
OCS	defectos > 100 µm/m2	geles/m^2	107.876	55.904	10.959	10.471
	defectos < 300 µm/m2	geles/m^2	94.176	51.832	10.125	9.660
	defectos > 600 µm/m2	geles/m^2	1.675	291	65	81
	área total de defectos	ppm	4.591	1.775	350	350
	densidad	g/cm3	0,963	0,963	0,961	0,961
	HLMI	g/10 min	49	45,3	31,3	30,3
	MI2	g/10 min	0,68	0,57	0,34	0,31

Ejemplo 5: Uso de una extrusora de un solo husillo – ensayos de PCR2.

Las composiciones de polietileno preparadas a partir de una mezcla de PCR y un polietileno catalizado con cromo, así como la PCR sola, se analizaron para detectar defectos (es decir, el número de geles). Los productos se combinaron mediante extrusión simple clásica. En todas las composiciones se usó la misma PCR (PCR-2). La temperatura de barril fue de 230°C.

E25 y E26 son ejemplos comparativos con PCR-2 sola (no en una mezcla). E25 indica las propiedades del material de partida sin ser procesado mediante extrusión. E25 muestra un área total de defectos de aproximadamente el 0,50% (4.978 ppm). En E26, el producto se extruyó, lo que resultó en una disminución del área total de defectos dividiéndola entre aproximadamente 1,2. De hecho, E26 muestra un área de defectos de aproximadamente el 0,40% (3.924 ppm).

Puede verse que, en el caso de E27, la adición del polietileno catalizado con cromo aumenta los defectos en el compuesto, mientras que se observa una disminución adicional en E28. Sin estar ligado a ninguna teoría, se cree que en algunos casos el mezclado proporcionado por una extrusora de un solo husillo puede no ser suficiente para conseguir la homogeneidad deseada en la composición.

La Tabla 5 muestra las propiedades de las composiciones de polietileno producidas.

Tabla 5

Ensayo			E25	E26	E27	E28
Composición de la mezcla	PCR-2	% en peso	100	100	90	90
	PE-1	% en peso	-	-	-	10
	PE-3	% en peso	-	-	10	-
Extrusión	molino		No	No	No	No
	velocidad del husillo	rpm	No	70	70	70
	energía específica	kWh/kg	No	0,42	0,41	0,28
	salida	kg/h	No	4,8	4,9	5,8
	filtro	µm	No	No	No	No
OCS	defectos > 100 µm/m2	geles/m^2	109.654	97.013	166.491	54.164
	defectos < 300 µm/m2	geles/m^2	94.171	85.146	129.173	45.813
	defectos > 600 µm/m2	geles/m^2	1.990	1.135	5.419	863
	área total de defectos	ppm	4.978	3.924	10.665	2.548

Ejemplo 6: Uso de una extrusora de un solo husillo - ensayos en PCR1.

Las composiciones de polietileno preparadas a partir de una mezcla de PCR y un polietileno catalizado con cromo, así como la PCR sola, se analizaron para detectar defectos (es decir, el número de geles). Los productos se combinaron mediante extrusión clásica con un solo husillo en las mismas condiciones de extrusión que en el Ejemplo 5. En todas las composiciones, se usó la misma PCR (PCR-1).

E29 y E30 son ejemplos comparativos con PCR-1 sola (no en una mezcla). E29 indica las propiedades del material de partida sin ser procesado mediante extrusión. En E30 el producto se extruyó, lo que resultó en una disminución del área total de defectos dividiéndola entre aproximadamente 2.

En ambos ejemplos E31 y E32, la adición de polietileno catalizado con cromo resulta en un importante aumento de los defectos. En este caso, una vez más, se cree que el mezclado proporcionado por la extrusora de un solo husillo no es suficiente para conseguir la homogeneidad deseada en las composiciones.

La Tabla 6 muestra las propiedades de las composiciones de polietileno producidas.

Tabla 6

Ensayo			E29	E30	E31	E32
Composición de la mezcla	PCR-1	% en peso	100	100	90	90
	PE-1	% en peso	-	-	-	10
	PE-3	% en peso	-	-	10	-
Extrusión	molino		No	No	No	No
	salida	kg/h	No	nd	5,3	5
	velocidad del husillo	rpm	No	70	70	70
	energía específica	kWh/kg	No	nd	0,38	0,40
	filtro	µm	No	No	No	No

Ensayo			E29	E30	E31	E32
OCS	defectos > 100 µm/m2	geles/m^2	195.441	161.923	614.112	349.505
	defectos < 300 µm/m2	geles/m^2	137.210	132.713	437.468	284.963
	defectos > 600 µm/m2	geles/m^2	6.519	1.258	37.954	8.642
	área total de defectos	ppm	13.870	7.548	55.772	19.297

Ejemplo 7: Efecto del catalizador y del peso molecular - Uso de polietileno catalizado con metaloceno - Ensayos en PCR1.

Composiciones de polietileno preparadas a partir de una mezcla de PCR y un metaloceno PE bimodal y a partir de una mezcla de PCR y un metaloceno PE. La extrusora usada fue una Clextral. La velocidad del husillo fue de 100 rpm. La temperatura del barril fue de 230°C. En todas las composiciones se usó la misma PCR (PCR-1).

La Tabla 7 muestra las propiedades de las composiciones de polietileno producidas.

Tabla 7

Ensayo			E33	E34	E35	E36
Composición de la mezcla	PCR-1	% en peso	90	70	90	70
	PE-5	% en peso	10	30	-	-
	PE-6	% en peso	-	-	10	30
Extrusión	molino		No	No	No	No
	salida	kg/h	18	16,1	19	18,8
	velocidad del husillo	rpm	100	100	100	100
	energía específica	kWh/kg	0,48	0,47	0,45	0,46
	filtro	µm	No	No	No	No
OCS	defectos > 100 µm/m2	geles/m^2	164.052	178.590	178.540	174.764
	defectos < 300 µm/m2	geles/m^2	142.008	156.074	153.957	154.957
	defectos > 600 µm/m2	geles/m^2	893	736	880	491
	área total de defectos	ppm	6.609	6.895	7.220	6.398

No se encontró ninguna mejora específica usando grados de película PE de HLMI cercanos a PCR-1, preparados a partir de otros catalizadores distintos del cromo. De hecho, estos resultados pueden compararse con E2 del Ejemplo 1. E2 está relacionado con la PCR 1 sola que se extruyó en condiciones similares a las de E33 a E36 (uso de una extrusora de doble husillo, energía específica similar). Puede observarse que la adición de PE5 o PE6 no mejora los resultados en lo que se refiere a los defectos. De hecho, E2 muestra un área total de defectos de 5.813 ppm (véase la tabla 1a).

Por el contrario, la adición de un polietileno catalizado con cromo según la invención resulta en una clara mejora en términos de defectos. En este sentido, E33 y E35 pueden compararse con E6 y E7 (véase el Ejemplo 1, tabla 1b) que muestran un área total de defectos de 2.992 ppm y 2.252 ppm respectivamente.

Ejemplo 8: Comparación del efecto del uso de un polietileno catalizado con cromo según la invención y de un polietileno bimodal - Ensayos en PCR-3.

Composiciones de polietileno preparadas a partir de una mezcla de PCR, de un PE bimodal y un polietileno catalizado con cromo. La extrusora usada fue una Clextral. La temperatura del barril fue de 230°C. En todas las composiciones se usó la misma PCR (PCR-3).

La Tabla 8 muestra las propiedades de las composiciones de polietileno producidas.

Tabla 8

Ensayo			E37	E38
Composición de la mezcla	PCR-3	% en peso	25	25
	BM-PE	% en peso	75	60
	PE-1	% en peso	-	15
Extrusión	molino		No	No
	salida	kg/h	9,0	10,9
	velocidad del husillo	rpm	50	75
	energía específica	kWh/kg	0,61	0,69
	filtro	µm	200	200
OCS	defectos > 100 µm/m2	geles/m^2	3.752	494
	defectos < 300 µm/m2	geles/m^2	3.593	459
	defectos > 600 µm/m2	geles/m^2	21	5
	área total de defectos	ppm	88	15
	densidad	g/cm3	0,961	0,959
	HLMI	g/10 min	28,5	14,8

E37 es un ejemplo comparativo y E38 es un ejemplo de la invención. En este caso, los resultados demostraron una vez más la influencia del uso de un polietileno catalizado con cromo sobre los geles, incluso en el caso en el que la composición contiene además un polietileno bimodal.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de una composición de polietileno que comprende una resina postconsumo (PCR), **caracterizado porque** comprende las etapas de:

- proporcionar un componente A que es una resina postconsumo de polietileno (PCR) que tiene un $HLMI_A$ que varía de 15 a 70 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg;
- proporcionar un componente B, que es un polietileno catalizado con cromo que tiene un $HLMI_B$ de como máximo 10 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, y una distribución MWD de peso molecular de al menos 10, en el que dicho componente B se selecciona de manera que tenga un $HLMI_B$ que satisfaga la siguiente relación:

$$HLMI_B \leq \frac{HLMI_A}{n}$$

siendo n al menos 5, proporcionándose el componente B en pastillas o en forma de polvo; y

- mezclar en estado fundido los componentes A y B para formar una composición de polietileno en la que el contenido de componente B en la composición polimérica está comprendido entre el 5 y el 50% en peso en base al peso total de la composición de polietileno.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la etapa de mezclado en estado fundido se realiza con una extrusora de doble husillo co-giratoria.

3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la etapa de mezclado en estado fundido se realiza con una extrusora que funciona con una energía específica de al menos 0,30 kWh/kg.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el componente B se selecciona de manera que tenga un $HLMI_B$ que satisfaga la siguiente relación:

$$HLMI_B \leq \frac{HLMI_A}{n}$$

siendo n al menos 10, preferentemente al menos 15.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el componente A tiene:

- un $HLMI_A$ de como máximo 60 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, preferentemente de como máximo 50 g/10 min; y/o
- un $HLMI_A$ de al menos 18 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, preferentemente de al menos 20 g/10 min.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el componente B tiene:

- un $HLMI_B$ de como máximo 5 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, preferentemente de como máximo 3 g/10 min; y/o
- un $HLMI_B$ de al menos 0,5 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg, preferentemente de al menos 1,0 g/10 min.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la composición de polietileno tiene un HLMI que varía de 5,0 a 50,0 g/10 min determinado según las condiciones G de la norma ISO 1133, a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 21,6 kg.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la etapa de mezclado en estado fundido para formar una composición de polietileno comprende pasar la composición de polietileno fundida a través de uno o más filtros de tamiz que tienen un tamaño de tamiz que varía de 40 a 220 micrómetros y aislar la composición de polietileno filtrada.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el procedimiento comprende además la etapa de proporcionar uno o más componentes C que son uno o más polietilenos vírgenes y la etapa de mezclado en estado fundido comprende mezclar los componentes A, B y C para formar una composición de polietileno en la que el contenido de componente B en la composición polimérica varía del 5 al 50% en peso en base al peso total de la composición de polietileno y el contenido de los uno o más componentes C varía del 10 al 65% en peso en base al peso total de la composición de polietileno, preferentemente los uno o más más componentes C son o comprenden un polietileno con una distribución bimodal

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el contenido de componente

B en la composición de polietileno es al menos el 8% en peso en base al peso total de la composición de polietileno; y/o el contenido de componente B en la composición de polietileno es como máximo el 20% en peso en base al peso total de la composición de polietileno.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el componente B tiene una densidad que varía de 0,900 a 0,970 g/cm^3 determinada según la norma ISO 1183 a una temperatura de 23°C, preferentemente de 0,940 a 0,965 g/cm^3.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el componente B se selecciona de manera que tenga un peso (Mw) molecular promedio en peso que sea más alto que el peso (Mw) molecular promedio en peso del componente A de al menos 130.000 Da.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** la composición de polietileno comprende además del 0,1% en peso al 70% en peso con relación al peso total de la composición de una carga que es una o más seleccionadas de entre pigmentos, sílice, talco, wollastonita, carbonato cálcico, mica, silicatos, caolín, sulfato de bario, óxidos metálicos e hidróxidos, serrín, grafito y nanotubos de carbono, preferentemente la carga se añade a la composición de polietileno durante la etapa de mezclado en estado fundido para formar una composición de polietileno y/o en una etapa posterior.

14. Artículo producido a partir de la composición de polietileno producida a partir del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, o producido a partir de una mezcla que comprende la composición de polietileno producida a partir del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13; preferentemente, el artículo se selecciona de entre una lámina, una película, un recipiente, una tubería, un perfil o un artículo inyectado.

15. Uso de un polietileno catalizado con cromo en un procedimiento para producir una composición de polietileno que comprende una resina postconsumo de polietileno (PCR), **caracterizado porque** el procedimiento es según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.