

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 910 955**

51 Int. Cl.:

C08J 11/06 (2006.01)

B29B 17/02 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2019** **E 19184976 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2022** **EP 3763777**

54 Título: **Proceso de reducción del contenido de aldehído, y poliolefina reciclada con bajo contenido de aldehído**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.05.2022

73 Titular/es:
BOREALIS AG (100.0%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT

72 Inventor/es:
VIJAY, SAMEER

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 910 955 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

Proceso de reducción del contenido de aldehído, y poliolefina reciclada con bajo contenido de aldehído

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para reducir el contenido de aldehídos en corrientes de reciclaje y, además, a una corriente reciclada que tiene un bajo contenido de aldehído.

Antecedentes

- 10 Los residuos de poliolefina, en particular los residuos de poliolefina domésticos, son una corriente de materia prima atractiva para las composiciones de poliolefina. Sin embargo, tales residuos sufren una combinación extremadamente amplia con sustancias que están presentes. Estas sustancias a menudo dan como resultado el mal olor de las composiciones de poliolefinas recicladas, lo que afecta a la idoneidad de las poliolefinas recicladas para varias aplicaciones y usos. Estas sustancias incluyen, por ejemplo, tintas de impresión, contaminación con otros plásticos, residuos de madera y papel, residuos de pegamento y principalmente residuos de alimentos y actividad microbiana en los residuos de alimentos.

- 20 En los procesos típicos de reciclaje, el material residual se procesa y tritura para recuperar una corriente de material rico en poliolefina triturada antes de lavar los materiales triturados. El propósito de la etapa de lavado es retirar o lavar los residuos solubles y fácilmente eliminables de los fragmentos. Después del lavado, la corriente de material de poliolefina se separa del agua de lavado, se seca y se envía a una etapa de extrusión con o sin puertos de desgasificación produciendo gránulos. Tal proceso aún deja un olor inaceptable en los gránulos ya que la etapa de extrusión no es suficiente para eliminar significativamente los malos olores.

- 25 Se sabe además cómo enmascarar o atrapar sustancias olorosas. Sin embargo, dicha adición no resuelve la contaminación con sustancias que contienen malos olores como tales y conduce a una contaminación aún mayor.

HLZ:SC

- 30 Los solicitantes han observado que dependiendo de la naturaleza del material de desperdicio, es decir, el origen del mismo, las sustancias que causan el mal olor difieren significativamente en cuanto a su composición y además en cuanto a su cantidad. Por ejemplo, se ha observado que algunas corrientes contienen cantidades bastante altas de aldehídos C7-C11.

- 35 El documento US 5.767.230 se refiere a un proceso para eliminar los volátiles de las virutas compuestas de poliolefina reciclada posconsumo (poliolefina PCR), de modo que las virutas obtenidas estarán esencialmente exentas de olores. El documento US 5.767.230 enseña el troceado de polietilenos preclasificados en virutas y la introducción de las virutas en un lecho agitado con aireación a velocidad superficial proporcionando de este modo una reducción de aproximadamente el 90 por ciento de las impurezas volátiles. En la parte experimental, se estudió la reducción del contenido de limoneno junto con la reducción del contenido de otros ingredientes indeseables. Sin embargo, el procesamiento en condiciones de lecho agitado consume mucha energía y es inapropiado para contaminaciones de mayor punto de ebullición. Además de eso, la eliminación del olor no va de la mano de una reducción en el contenido de limoneno. No hay una restricción literal acerca del número de Reynolds como ocurre en el documento US 5.767.230, sin embargo, los tamaños de las virutas y las velocidades del gas que se describen allí corresponden a un intervalo del número de Reynolds de 2,7 a aproximadamente 18.

- 50 Por consiguiente, todavía existe la necesidad de una reducción en el contenido de aldehídos C7-C11 que son responsables del mal olor de las corrientes de reciclaje, que no consuma mucha energía y sea aplicable a una amplia variedad de corrientes de reciclaje.

Descripción

- 55 La presente invención se basa en el hallazgo de que este problema se puede abordar mediante un proceso en el que las poliolefinas trituradas de fuentes de reciclaje se someten a un flujo de gas durante un período de tiempo prolongado, utilizando un reactor de lecho fijo sin agitación en el que el número de Reynolds que describe el flujo del gas a través de las poliolefinas está dentro de un cierto intervalo, en particular un intervalo de número de Reynolds de 35 a 1200. En otras palabras, se ha observado que la reducción en el contenido de aldehídos C7-C11 en la poliolefina es efectiva con un consumo de energía razonable cuando el intervalo del número de Reynolds es de 35 a 1200.

- 60 Para los fines de la presente descripción y de las posteriores reivindicaciones, la expresión "residuos reciclados" se utiliza para indicar un material recuperado tanto de residuos posconsumo como de residuos industriales, a diferencia de los polímeros vírgenes. Los residuos posconsumo se refieren a objetos que han completado al menos un primer ciclo de uso (o ciclo de vida), es decir, que ya han cumplido su primer propósito; mientras que los residuos industriales se refieren a la chatarra de fabricación, que normalmente no llega al consumidor.

- 65 Las contaminaciones de acuerdo con la presente invención consisten en uno o más de hexanal, heptanal, octanal,

nonanal, decanal, undecanal, trans-2-heptenal, trans-2-octenal, trans-2-nonenal, trans-2-decenal, trans-2-undecenal y limoneno.

Las poliolefinas son polímeros producidos a partir de etileno y/u opcionalmente alfa olefinas y/o dienos.

Las virutas son trozos irregulares de plástico. Para la presente invención, las virutas de residuos plásticos son trozos de plástico que se originan a partir de residuos plásticos, de modo que el 95 %, preferentemente el 99 % en peso de los trozos tienen una longitud de 0,4 a 5 cm en su dimensión más larga y de 0,02 cm a 0,3 cm de grosor. Las virutas de residuos plásticos que tienen estas dimensiones se pueden obtener fácilmente mediante tamizado.

El término gas tal como se usa en el presente documento indica cualquier gas adecuado para ser calentado hasta al menos 50 °C y adecuado para eliminar los contaminantes de la presente invención. Los gases adecuados son, por ejemplo, nitrógeno o aire o mezclas de los mismos. Simplemente por razones de coste, el gas más preferido para el proceso de la invención es el aire.

El término presión tal como se usa en el presente documento es la presión que está presente dentro del recipiente de tratamiento. Cuando se utiliza un silo como el recipiente de tratamiento más convencional, la presión debe medirse fácilmente en el espacio de cabeza libre, en particular en el francobordo o en el conducto de salida de gas en la parte superior del silo.

La presión estándar es de 1,01325 bar a una altitud de 0 m, sin embargo, para la presente invención el término tendrá el significado de 0,8 bar a 1,2 bar.

Presión reducida significará una presión por debajo de la presión estándar.

La definición del tiempo de tratamiento depende de la presencia o ausencia de una etapa de precalentamiento. En el caso de una etapa de precalentamiento, es decir, las virutas de plástico proporcionadas o los gránulos en bruto proporcionados se precalientan a la temperatura deseada, el tiempo de tratamiento es el período de tiempo entre el inicio y el final del flujo de gas, es decir, la duración del flujo de gas resultante en el recipiente de tratamiento. En tal caso, tan pronto como se inicia y ajusta el flujo de gas y el flujo de gas avanza a través del recipiente de tratamiento, el tiempo de tratamiento se cuenta como transcurrido. En caso de que no haya precalentamiento, el tiempo de tratamiento se define de manera diferente. El tiempo de tratamiento se cuenta como transcurrido cuando se cumplen dos criterios: primero, se alcanza la temperatura de tratamiento deseada del sustrato, lo que significa las virutas de plástico proporcionadas o los gránulos en bruto proporcionados y, en segundo lugar, se ha iniciado el flujo de gas. El tiempo de tratamiento finaliza cuando se detiene el flujo de gas. Debe mencionarse además que la temperatura deseada en la realización sin etapa de precalentamiento es la misma que en la realización que incluye dicha etapa de precalentamiento, es decir, de 20 °C a 10 °C por debajo del punto Vicat.

Los números de Reynolds para esta invención se pueden calcular fácilmente utilizando una fracción de vacío del lecho constante de $e = 0,4$ tanto para virutas como para gránulos como cuestión de definición.

El número de Reynolds para el flujo lineal de gas de tratamiento en un conducto viene dado por la fórmula (I).

$$Re = (\rho v_s D)/\mu \quad (I)$$

en donde:

- ρ es la densidad del gas de tratamiento a la temperatura usada (kg/m^3)
- μ es la viscosidad dinámica del gas de tratamiento a la temperatura usada (kg /m s)
- v_s es la velocidad superficial del gas de tratamiento respecto a las virutas o gránulos, definida como Q/A donde Q es el caudal volumétrico del gas de tratamiento, (m^3/s) y A es el área transversal (m^2) disponible para flujo
- D es la dimensión lineal característica en metros (m)

En el caso de flujo a través de partículas tales como virutas o gránulos, es necesario incluir la fracción de vacío del lecho característico y su efecto. Estos efectos se reflejan en

$$V_s = u_c/e \quad (II)$$

donde u_c es la velocidad promedio de flujo del fluido (m/s) (excluyendo virutas o gránulos) y e es la fracción de vacío del lecho

$$\text{Además } D \text{ se expresa por } e/S*(1-e) \quad (III)$$

donde S es el área superficial específica de las virutas o gránulos ($1/\text{m}$), que se define además como el área superficial de una viruta (m^2) o gránulo dividida por su volumen (m^3).

Se hace referencia a Chemical Engineering Vol. 2 (5ª Ed.) Coulson & Richardson 4.2.3 pp 194-196 ISBN 978-0-7506-4445-7, particularmente a las ecuaciones 4.7 (página 195) y 4.8 (página 195) incorporadas como referencia en la presente.

- 5 HS-SPME-GCxGC-MS indica microextracción en fase sólida con espacio de cabeza seguida de cromatografía de gases integral - espectrometría de masas.

HS-SPME-GC-MS indica microextracción en fase sólida con espacio de cabeza seguida de cromatografía de gases - espectrometría de masas.

- 10 Sorprendentemente se ha observado que el mal olor de las poliolefinas recicladas se puede reducir al mínimo si las virutas de residuos plásticos o gránulos de poliolefina en bruto se someten a un flujo de gas de modo que resulte un número de Reynolds dentro de un intervalo específico.

- 15 Como primera realización, se proporciona un proceso para tratar virutas de residuos plásticos que contienen una mezcla de polipropileno y polietileno en una cantidad de al menos 83,0 % en peso a menos de 100 % en peso y que además contienen aldehídos C7 a C11 y limoneno, comprendiendo el proceso las etapas de:

- 20 (a) proporcionar virutas de residuos plásticos en un recipiente de tratamiento que tiene entrada y salida para el gas en lados opuestos en la sección superior e inferior del recipiente de tratamiento, de modo que las virutas de residuos plásticos contienen

- 25 - aldehídos de C7 a C11 en una cantidad de 8000 ppb a 20000 ppb según lo determinado usando HS-SPME-GC x GC-MS; y además contienen
- limoneno en una cantidad de 5 ppm a 500 ppm según lo determinado por HS-SPME-GC-MS

(b) opcionalmente, lavar y secar dichas virutas de residuos plásticos de la etapa (a);

- 30 (c) precalentar opcionalmente dichas virutas de residuos plásticos a una temperatura en el intervalo de 20 °C hasta un punto 10 °C por debajo del punto de reblandecimiento Vicat (10N, ISO 306) de dichas virutas de residuos plásticos;

- 35 (d) someter dichas virutas de residuos plásticos, en un lecho fijo sin agitación a presión estándar o presión reducida, a un flujo de gas para obtener un número de Reynolds en el intervalo de 35 a 1200, preferentemente de 100 a 900, más preferentemente de 150 a 800 y lo más preferentemente de 200 a 700 a una temperatura en el intervalo de 20 °C hasta un punto 10 °C por debajo del punto de reblandecimiento Vicat (10N, ISO 306) de dichas virutas de residuos plásticos;

- 40 (e) recuperar las virutas de residuos plásticos tratadas que contienen

- aldehídos de C7 a C11 en una cantidad total de 50 ppb a menos de 5000 ppb, preferentemente menos de 4000 ppb, más preferentemente menos de 3500 ppb según lo determinado usando HS-SPME-GC x GC-MS y
45 • limoneno en una cantidad de 0,5 a 5 ppm según lo determinado usando HS-SPME-GC-MS;

(f) someter dichas virutas de residuos plásticos tratadas de la etapa (e) a una etapa de extrusión produciendo gránulos;

- 50 (g) recuperar dichos gránulos.

La presión en la etapa (d) preferentemente está dentro del intervalo de 3 a 15 mbarg.

- 55 Como segunda realización, la presente invención para el tratamiento de virutas de residuos plásticos que contienen una mezcla de polipropileno y polietileno en una cantidad de al menos 83,0 % en peso a menos de 100 % en peso y que además contienen aldehídos de C7 a C11 y limoneno, comprendiendo el proceso las etapas de:

(a) proporcionar las virutas de residuos plásticos, de modo que las virutas de residuos plásticos contienen

- 60 - aldehídos de C7 a C11 en una cantidad de 8000 ppb a 20.000 ppb según lo determinado usando HS-SPME-GC x GC-MS; y además contienen
- limoneno en una cantidad de 5 ppm a 500 ppm según lo determinado usando HS-SPME-GC-MS

(b) someter dichas virutas de residuos plásticos a una etapa de extrusión produciendo gránulos en bruto;

- 65 (c) colocar dichos gránulos en bruto en un recipiente de tratamiento que tiene entrada y salida para el gas en lados opuestos en la sección superior e inferior del recipiente de tratamiento;

(d) precalentar opcionalmente dichos gránulos en bruto a una temperatura en el intervalo de 20 °C hasta un punto 10 °C por debajo del punto de reblandecimiento Vicat (10N, ISO 306) produciendo gránulos en bruto precalentados;

(e) someter dichos gránulos en bruto o dichos gránulos en bruto precalentados, en un lecho fijo sin agitación a presión estándar o presión reducida, a un flujo de gas para obtener un número de Reynolds en el intervalo de 35 a 1200, preferentemente de 100 a 900, más preferentemente de 150 a 800 y lo más preferentemente de 200 a 700; a una temperatura en el intervalo de 20 °C hasta un punto 10 °C por debajo del punto de reblandecimiento Vicat (10N, ISO 306) de dichas virutas de residuos plásticos

(f) recuperar los gránulos tratados de la etapa (e) que contienen

- aldehídos de C7 a C11 en una cantidad total de 50 ppb a menos de 5000 ppb, preferentemente menos de 4000 ppb, más preferentemente menos de 3500 ppb según lo determinado usando HS-SPME-GC x GC-MS y
- limoneno en una cantidad de 0,5 ppm a menos de 5 ppm según lo determinado usando HS-SPME-GC-MS.

La presión en la etapa (e) preferentemente está dentro de 3 a 15 mbarg.

Es explicativo que el flujo de gas y la corriente de gas, así como el tamaño de las virutas o gránulos de polímero tratados, deben adaptarse de manera que se cumpla el requisito de que el número de Reynolds esté dentro del intervalo especificado. El tamaño de las virutas de polímero tratadas se puede ajustar fácilmente para satisfacer las demandas mediante tamizado. Opcionalmente, se pueden usar etapas de molienda para proporcionar tamaños adecuados. Normalmente, las virutas de residuos plásticos tratadas en la presente invención tendrán una longitud de 0,4 a 5,0 cm en su dimensión más larga y un grosor de 0,02 a 0,3 cm. Se prefiere que el 99 % en peso de las virutas de plástico estén dentro de estas dimensiones. El tamizado se puede utilizar para ajustar las dimensiones.

El experto en la materia entendería que un sistema de lecho fijo, como el empleado en la etapa (d) de la primera realización, o en la etapa (e) de la segunda realización, consistiría en un lecho de partículas de polímero, situado encima de una rejilla, a través de la cual el gas pasa verticalmente, tal como en un silo. Las velocidades del gas implicadas en tales sistemas de lecho fijo son normalmente más bajas que las requeridas para los sistemas de lecho fluidizado, en los que las partículas están suspendidas en el flujo de gas y permiten que el conjunto de partículas fluya de manera similar a un líquido. Para la presente invención, se supone una fracción de vacío en el lecho constante de $e = 0,4$ para un lecho fijo que también está bien reconocido en la bibliografía.

El proceso de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque los gránulos recuperados tienen un valor de actividad de olor (como se describe en la parte experimental) de menos de 4000 obtenido de la suma de heptanal, octanal, nonanal, decanal, undecanal, t-2-heptanal, t-2-octanal, t-2-nonanal, t-2-decanal, t-2-undecanal.

El precalentamiento opcional de la etapa (c) de la primera realización y (d) de la segunda realización puede lograrse mediante cualquier método comúnmente utilizado en la técnica, como entenderá el experto en la materia.

El experto en la materia entenderá además que la extrusora de la etapa (f) de la primera realización, o la etapa (b) de la segunda realización, puede ser cualquier extrusora empleada habitualmente en la técnica. Algunos ejemplos de tales extrusoras son las extrusoras de un solo tornillo o las extrusoras de dos tornillos corrotantes.

Si bien se puede prever que en el proceso de la presente invención se puede usar cualquier gas no reactivo adecuado, el gas usado en dicho proceso es preferentemente aire.

El gas que sale del recipiente de tratamiento se somete preferentemente a una etapa de eliminación de la contaminación produciendo un gas purificado. En una realización preferida, este gas purificado se retroalimenta al recipiente de tratamiento. Dicho reciclaje del gas de tratamiento elimina las molestias por olores de dichas plantas de tratamiento y además permite el uso de gases distintos del aire al evitar costes excesivos. Aún más, cuando el gas que sale del recipiente de tratamiento se somete a una etapa de eliminación de la contaminación, se produce un gas purificado y este gas purificado se alimenta de nuevo al recipiente de tratamiento, la pérdida de energía en forma de calor se minimiza sin el uso de intercambiadores de calor y similares.

En una realización particularmente preferida, la eliminación de las contaminaciones se lleva a cabo mediante un enfriamiento local dentro de la corriente gaseosa del gas a purificar. En un aspecto preferido adicional, el calor extraído de dicho enfriamiento local se usa para calentar el aire que se alimenta de nuevo al recipiente de tratamiento. Una persona experta en la materia comprenderá que esto se puede lograr fácilmente mediante el uso de un intercambiador de calor y/o una bomba de calor. En un aspecto preferido particular, el calor extraído del gas que sale del recipiente de tratamiento se transfiere al gas alimentado al recipiente de tratamiento como gas de tratamiento.

En una segunda realización alternativa, el gas de tratamiento es aire y simplemente se toma del entorno y, después de la purificación si es necesario, se descarga a la atmósfera. Para reducir la demanda de energía, el aire que sale del recipiente de tratamiento se conduce preferentemente a través de un intercambiador de calor. El calor recuperado

preferentemente se transfiere al aire tomado del entorno. Esto permite un precalentamiento del aire que se alimenta al recipiente de tratamiento. Una persona experta en la materia comprenderá mejor que la purificación del aire descargado mediante trampas de condensación permite recuperar el calor mediante el uso de un intercambiador de calor y/o una bomba de calor como se ha descrito anteriormente para la primera realización.

5

El recipiente de tratamiento de acuerdo con la presente invención es preferentemente un silo.

Se prefiere además que el tiempo de tratamiento sea de hasta 3 horas. Normalmente, el tiempo de tratamiento será de al menos 0,5 horas, preferentemente 1 hora. Como se ha indicado anteriormente, el tiempo de tratamiento no incluye el tiempo requerido para el precalentamiento. En lo que se refiere al cómputo del tiempo de tratamiento, se hace referencia a lo anteriormente mencionado.

10

La composición de poliolefina presente en las virutas de residuos plásticos empleadas en el proceso de la presente invención (en lo sucesivo denominada 'la composición de poliolefina' o 'la composición de poliolefina empleada en la invención' o la mezcla de polipropileno y polietileno) se puede obtener a partir de residuos, preferentemente de residuos domésticos. Más preferentemente, la composición de poliolefina o la mezcla de polipropileno y polietileno de acuerdo con la presente invención se puede obtener a partir de residuos sin ningún tratamiento previo en lecho fluidizado.

15

La composición de poliolefina o la mezcla de polipropileno y polietileno tal como está presente en las virutas de residuos plásticos incluye, preferentemente consiste en material de residuo reciclado que se recupera de residuos posconsumo y/o industriales, más preferentemente material recuperado de residuos posconsumo.

20

En los "residuos reciclados" pueden estar presentes muchos tipos diferentes de polietileno o polipropileno. En particular, la fracción de polipropileno puede comprender: homopolímeros de propileno isotácticos, copolímeros aleatorios de propileno con etileno y/o α -olefinas $C_4 - C_8$, copolímeros heterofásicos que comprenden un homopolímero de propileno y/o al menos un copolímero de α -olefina C_2 o $C_4 - C_8$ y una fracción elastomérica que comprende copolímeros de etileno con propileno y/o α -olefina $C_4 - C_8$, que contiene opcionalmente cantidades menores de un dieno.

25

El limoneno se encuentra convencionalmente en materiales poliolefínicos reciclados y tiene su origen en aplicaciones de envasado en el campo de los cosméticos, detergentes, champús y productos similares. Por lo tanto, la composición de poliolefina contiene limoneno cuando la composición contiene material que se origina a partir de tales tipos de corrientes de residuos domésticos.

30

En una realización, la proporción en peso entre polipropileno y polietileno en la composición polimérica empleada en la invención es de 3:7 a 7:3. Preferentemente, la composición de poliolefina empleada en la invención se obtiene a partir de residuos reciclados mediante procesos de reciclado de plásticos conocidos en la técnica. Dichos reciclados se comercializan por, por ejemplo, Corepla (Consorcio italiano para la recogida, recuperación, y reciclaje de residuos plásticos de envases), Resource Plastics Corp. (Brampton, ON), Kruschitz GmbH, Plastics and Recycling (AT), Vogt Plastik GmbH (DE), Mtm Plastics GmbH (DE) etc. Ninguno de los ejemplos exhaustivos de materiales reciclados ricos en polietileno incluyen: DIPOLEN S (Mtm Plastics GmbH), rHDPE de calidad alimentaria (BIFFA PLC) y varios materiales ricos en polietileno, tales como, por ejemplo, HD-LM02041 de PLASgran Ltd.

35

En una determinada realización preferida, la composición de poliolefina empleada en la invención es DIPOLEN (Mtm Plastics GmbH), tal como DIPOLEN S o DIPOLEN H, preferentemente DIPOLEN S. DIPOLEN se obtiene de corrientes de residuos domésticos (es decir, es un producto del reciclaje doméstico) por ejemplo el sistema de reciclaje "bolsa amarilla", que funciona en algunas partes de Alemania.

45

La composición de poliolefina empleada en la invención puede tener preferentemente una cantidad relativa de unidades derivadas de etileno superior al 20 % en peso, preferentemente superior al 27 % en peso, más preferentemente superior a 30 % en peso, aún más preferentemente superior al 35 % en peso, lo más preferentemente superior al 40 % en peso con respecto al peso total de la mezcla de polipropileno y polietileno. Normalmente, la cantidad relativa de unidades derivadas del etileno no será superior al 95 % en peso.

50

Además, la composición de poliolefina puede tener preferentemente una cantidad relativa de unidades derivadas de propileno superior al 40 % en peso, pero menos de 65 % en peso, con respecto al peso total de la composición de poliolefina.

55

La fracción de polietileno del material reciclado puede comprender preferentemente polietileno de alta densidad reciclado (rHDPE), polietileno de media densidad reciclado (rMDPE), polietileno de baja densidad reciclado (rLDPE) y sus mezclas. En una determinada realización, el material reciclado es PE de alta densidad con una densidad media superior a $0,8 \text{ g/cm}^3$, preferentemente superior a $0,9 \text{ g/cm}^3$, lo más preferentemente superior a $0,91 \text{ g/cm}^3$.

60

En una segunda realización, la proporción en peso entre polipropileno y polietileno en la composición polimérica empleada en la invención es de 9:1 a 13:7. Esta segunda realización se refiere a un material rico en polipropileno.

65

Dichos reciclados se comercializan por, por ejemplo, Corepla (Consortio italiano para la recogida, recuperación, y reciclaje de residuos plásticos de envases), Resource Plastics Corp. (Brampton, ON), Kruschitz GmbH, Plastics and Recycling (AT), Vogt Plastik GmbH (DE), Mtm Plastics GmbH (DE) etc. Ninguno de los ejemplos exhaustivos de materiales reciclados ricos en polipropileno incluyen: Purpolen®PP (Mtm Plastics GmbH), Axpoly® gránulos de polipropileno reciclado (Axion Ltd) y copolímero de polipropileno (BSP Compounds). Se considera que la presente invención es aplicable a una amplia gama de materiales reciclados o composiciones que tienen un alto contenido de polipropileno reciclado. El material reciclado rico en polipropileno puede estar en forma de gránulos. En una determinada realización preferida, se usa Purpolen®PP (Mtm Plastics GmbH).

10 En una realización adicional, las virutas de residuos plásticos, más preferentemente la composición de poliolefina en las virutas de residuos plásticos contiene:

(i) menos de 6,0 % en peso de poliestireno; tal como de 0,1 a menos de 6,0 % en peso de poliestireno y/o

15 (ii) menos de 3,0 % en peso de talco; tal como de 0,1 a menos de 3,0 % en peso de talco y/o

(vii) menos de 5,0 % en peso de poliamida; tal como de 0,1 a menos de 5,0 % en peso de poliamida y/o

20 (viii) menos de 3,0 % en peso de caliza; tal como de 0,1 a menos de 3,0 % en peso de caliza.

La presente invención se refiere además a una composición de poliolefina que se puede obtener mediante el proceso de la invención, conteniendo la composición de poliolefina:

25 - una mezcla de polipropileno y polietileno en una cantidad de al menos 83,0 % en peso a menos de 100 % en peso, en donde la proporción en peso entre polipropileno y polietileno es de 3:7 a 7:3; y

30 - de 0,1 a 6,0 % en peso de poliestireno; y/o

- de 0,1 a 3,0 % en peso de talco; y/o

35 - de 0,1 a 5,0 % en peso de poliamida y/o

- de 0,1 a 3,0 % en peso de caliza;

40 caracterizado por que la composición de poliolefina contiene aldehídos de C7 a C11 en una cantidad dentro del intervalo de 50 ppb a menos de 5000 ppb, preferentemente menos de 4000 ppb, más preferentemente menos de 3500 ppb según se determina usando HS-SPME-GC x GC-MS y además contiene limoneno en una cantidad de 0,5 ppm a menos de 5 ppm según se determina usando HS-SPME-GC-MS.

45 Todos los aspectos discutidos anteriormente con respecto a los procesos descritos en el presente documento también se aplicarán a la composición de poliolefina.

En otra realización, la presente invención se refiere además a una composición de poliolefina que se puede obtener mediante el proceso de la invención, conteniendo la composición de poliolefina:

50 - una mezcla de polipropileno y polietileno en una cantidad de al menos 83,0 % en peso a menos de 100 % en peso, en donde la proporción en peso entre polipropileno y polietileno es de 9:1 a 13:7; y

55 - de 0,1 a 6,0 % en peso de poliestireno; y/o

- de 0,1 a 3,0 % en peso de talco; y/o

60 - de 0,1 a 5,0 % en peso de poliamida y/o

- de 0,1 a 3,0 % en peso de caliza;

65 caracterizado por que la composición de poliolefina contiene aldehídos de C7 a C11 en una cantidad dentro del intervalo de 50 ppb a menos de 5000 ppb, preferentemente menos de 4000 ppb, más preferentemente menos de 3500

ppb según se determina usando HS-SPME-GC x GC-MS y además contiene limoneno en una cantidad de 0,5 ppm a menos de 5 ppm según se determina usando HS-SPME-GC-MS.

Todos los aspectos discutidos anteriormente con respecto a los procesos descritos en el presente documento también se aplicarán a la composición de poliolefina.

Parte experimental

Métodos de prueba

a) Proporción de unidades derivadas de C2 y C3:

El contenido de comonomero del copolímero se determinó mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier cuantitativa (FTIR) calibrada con los resultados obtenidos a partir de la espectroscopia de RMN de ^{13}C cuantitativa.

Las películas delgadas se prensan hasta un grosor de entre 300 y 500 μm a 190 $^{\circ}\text{C}$ y los espectros se registraron en modo de transmisión. Los ajustes relevantes del instrumento incluyen una ventana espectral de 5000 to 400 números de onda (cm^{-1}), una resolución de 2,0 cm^{-1} y 8 exploraciones.

Se registraron espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando una cabeza de sonda de temperatura ampliada de 10 mm optimizada para ^{13}C a 125 $^{\circ}\text{C}$ usando gas nitrógeno para todos los elementos neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con cromo-(III)-acetilacetato ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se rotó a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación por pulso único convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, retardo de reciclaje de 1 s y esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225, Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectros. Se procesaron los espectros de RMN cuantitativa de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Esta estrategia permitió la referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba presente. Se observaron señales características que correspondieron a la incorporación de etileno (Cheng, H. N., Macromolecules 17, 1984), 1950) y la fracción de comonomero se calculó como la fracción de etileno en el polímero con respecto a todo el monómero en el polímero: $f_E = (E / (P + E))$. Se cuantificó la fracción de comonomero usando el método de Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) mediante la integración de las señales múltiples en toda la región espectral de los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Este método se eligió por su naturaleza robusta y su capacidad para explicar la presencia de defectos regionales cuando fuera necesario. Las regiones de las integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenido de comonomero encontrado. El porcentaje en moles de incorporación de comonomero se calculó a partir de la fracción molar: $E [\text{mol}\%] = 100 * f_E$. El porcentaje en peso de incorporación de comonomero se calculó a partir de la fracción molar: $E [\% \text{ en peso}] = 100 * (f_E * 28,06) / ((f_E * 28,06) + ((1-f_E) * 42,08))$

b) Contenido de talco y caliza:

medido por Análisis termogravimétrico (TGA); los experimentos se realizaron con un Perkin Elmer TGA 8000. Se colocaron aproximadamente 10-20 mg de material en una bandeja de platino. La temperatura se equilibró a 50 $^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos y, a continuación, se aumentó hasta 950 $^{\circ}\text{C}$ en nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La pérdida de peso entre aprox. 550 $^{\circ}\text{C}$ y 700 $^{\circ}\text{C}$ (WCO_2) se asignó al CO_2 desprendido del CaCO_3 , y por lo tanto, el contenido de caliza se evaluó como:

$$\text{Contenido de caliza} = 100/44 \times \text{WCO}_2$$

Posteriormente la temperatura se redujo hasta 300 $^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de enfriamiento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A continuación, el gas se cambió a oxígeno y la temperatura se elevó nuevamente a 900 $^{\circ}\text{C}$. La pérdida de peso en esta etapa se asignó al negro de carbón (Wcb). Conociendo el contenido de negro de carbón y de caliza, el contenido de cenizas excluyendo la caliza y el negro de carbón se calculó como:

$$\text{Contenido de cenizas} = (\text{Residuo de cenizas}) - 56/44 \times \text{WCO}_2 - \text{Wcb}$$

Donde el residuo de cenizas es el % en peso medido a 900 °C en la primera etapa realizada en presencia de nitrógeno. Se estima que el contenido de cenizas es el mismo que el contenido de talco para los reciclados investigados.

c) OAV del olor

Hay cientos de compuestos olorosos emitidos de los materiales de PO reciclados. Sin embargo, es poco probable que cada uno de estos compuestos contribuya por igual al aroma de una mezcla de olores compleja. Uno de los métodos utilizados para evaluar la importancia relativa de un compuesto individual en una mezcla de olores compleja es el valor de la actividad de olor (OAV). El OAV es una medida de la importancia de un compuesto específico para el olor de una muestra. El valor de actividad de olor OAV se basa en la normalización de la concentración individual de una sustancia química olorosa C_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) por el umbral de concentración de olor C_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) con $\text{OAV}_i = C_i / \text{COT}_i$.

El OAV se usa ampliamente para evaluar el nivel de estimulación del olor y la contribución individual del olor en regiones olorosas típicas. Cuanto mayor sea el OAV, más probable es que ese compuesto contribuya al olor general de una mezcla de olores complejos. Cuando el OAV es mayor o igual a uno, el componente de sabor tiene una contribución positiva al sistema de fragancia. La contribución se hace mayor con el aumento del OAV. Si el OAV es cercano a cero, se puede ignorar la contribución del componente de sabor al aroma del sistema.

Referencias

- Friedrich, J. E., T. E. Acree. 1998. Gas chromatograph olfactometry (GC/O) of dairy products. Intl. Dairy J. 8(3): 235-241,
- Grosch, W. 1994. Determination of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis (AEDA) and calculation of odor activity values (OAVs). Flavour and Fragrance J. 9(4): 147-158.
- Devos M., Patte F., Rouault J., Laffort P., Van Gemert L.J. IRL Press at Oxford Press. Print; NY, Nueva York: 1990. Standardized Human Olfactory Thresholds.
- Leonardos G., Kendall D., Barnard N. Odor threshold determinations of 53 odorant chemicals. J. Air Pollut. Control. Assoc. 1969;19:91-95.'
- T. Hoffmann *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 7124 - 7143
- van Gemert LJ (2003) Compilations of odor threshold values in air, water and other media. Oliemans Punter & Partner BV, Utrecht

Para los aldehídos de C7 a C11, la situación es la siguiente.

	PM	Umbral sensorial ($\mu\text{g}/\text{kg}$ en agua)
Heptanal	114	3
Octanal	128	0,4
Nonanal	142	2,5
Decanal	156	0,5
Undecanal	170	5
2-Heptenal	112	13
2-Octenal	126	0,2
2-Nonenal	140	0,08
2-Decenal	154	0,4
2-Undecenal	168	3

d) Determinación de aldehídos de C7 a C11

Preparación de la muestra

La preparación de la muestra se realizó para todos los análisis de muestras mediante microextracción en fase sólida con espacio de cabeza (HS-SPME).

La microextracción en fase sólida, o SPME, es una técnica de muestreo de extracción en fase sólida que implica el uso de una fibra recubierta con una fase de extracción, que puede ser líquida (polímero) o sólida (sorbente), que extrae diferentes tipos de analitos (incluyendo tanto volátiles como no volátiles) de diferentes tipos de medios, que pueden estar en fase líquida o gaseosa.

La cantidad de analito extraído por la fibra es proporcional a su concentración en la muestra siempre que se alcance el equilibrio o, en caso de preequilibrio de corta duración, con ayuda de convección o agitación.

Se hace referencia a Pawliszyn J.: Handbook of Solid Phase Microextraction, Chemical Industry Press, 2009.

GCxGC-MS integral

Esta técnica implica el uso de un solo horno de GC equipado con dos columnas capilares de diferente polaridad.

La muestra se introduce primero y se separa en la primera columna capilar. Sin embargo, en lugar de enviarse al detector, el efluente se introduce en una segunda columna capilar recubierta con una fase estacionaria diferente para su posterior separación. Las dos columnas están conectadas a través de una interfaz especial llamada modulador.

Un modulador "corta" los picos de la primera columna capilar en pequeñas porciones utilizando un sistema de chorro frío y caliente. El modulador permite controlar el flujo de analitos desde la primera columna hasta la segunda columna. Todas las sustancias provenientes de la primera columna capilar quedan atrapadas al comienzo de la segunda columna capilar. Al aplicar un pulso de aire caliente durante un tiempo de pulso dado (tiempo de modulación, normalmente en el intervalo de 2 a 8 segundos) durante un período corto (por ejemplo, 350 ms), los compuestos atrapados se separan en la segunda columna capilar. Normalmente, la separación se optimiza en la primera columna capilar, por lo que solo se utiliza un gradiente de temperatura lento de 2-3 °C/min. La frecuencia de modulación se elige de manera que sean posibles al menos tres modulaciones por compuesto.

La columna primaria normalmente contiene una fase estacionaria no polar; por lo tanto, la separación en esta columna se basa principalmente en el tamaño de la molécula y el punto de ebullición. La columna secundaria, que es mucho más corta y, a menudo, más estrecha que la columna primaria, generalmente se recubre con una fase estacionaria más polar para obtener la ortogonalidad y separa según la polaridad. La separación en la columna secundaria debe ser extremadamente rápida (unos pocos segundos) para garantizar que las fracciones del efluente de la primera dimensión se muestreen con la frecuencia suficiente para preservar la separación lograda en la primera dimensión. El efluente de la segunda columna se dirige al detector.

Se hace referencia a Comprehensive chromatography in combination with mass spectrometry (Capítulo 4 y 6) / Editor L. Mondello., ISBN 978 0 470 43407 9, John Wiley & Sons 2010.

En muestras de PO recicladas, la composición volátil puede ser compleja y por lo tanto exige métodos sensibles y selectivos. La GCxGC-MS es una técnica de este tipo. En comparación con la GC-MS, la ventaja de usar la GCxGC-MS es la facilidad con la que se puede realizar una asignación positiva de la identidad de los picos mediante la comparación de la base de datos.

Los detectores selectivos de masas basados en filtros de masas cuadrupolares con ionización por impacto de electrones "estándar" (EI 70eV) se utilizan ampliamente en los análisis de rutina. Estos muestran un buen compromiso entre sensibilidad y robustez y se pueden utilizar como detector universal en el modo de exploración o como detector selectivo en el modo de monitorización de iones seleccionado (SIM).

Cuantificación de sustancias

El proceso de preparación de muestras utilizado basado en la microextracción en fase sólida (SPME) tiene limitaciones debido al material de la fibra y muestra cierta dependencia de la matriz. Para eliminar este problema en la cuantificación de sustancias específicas, se utilizó el método de adición de patrones.

Método de adición de patrones

Experimentalmente, se toman volúmenes iguales de la solución de muestra, a todos menos uno se añaden por separado cantidades conocidas y diferentes del analito, y a continuación todos se diluyen al mismo volumen. A continuación, se determinan las señales del instrumento para todas estas soluciones y se representan gráficamente los resultados. Habitualmente, la señal se representa en el eje y; en este caso el eje x está graduado en términos de las cantidades de analito añadidas (ya sea como peso absoluto o como concentración).

La línea de regresión (no ponderada) se calcula de la manera normal, pero se proporciona espacio para que se extrapole al punto en el eje x en el que y = 0. Esta intersección negativa en el eje x corresponde a la cantidad del analito en la muestra de prueba.

Se hace referencia a: A systematic approach to standard addition methods in instrumental analysis, Morris Bader, J. Chem. Educ. 1980, 57, 10, 703 <https://doi.org/10.1021/ed057p703>

e) Contenido de limoneno

Este método permite averiguar la naturaleza del reciclaje de una materia prima.

La cuantificación del limoneno se realizó usando microextracción en fase sólida (HS-SPME-GC-MS) por adición de patrones.

Se pesaron 50 mg de muestras trituradas en viales con espacio de cabeza de 20 ml y después de agregar limoneno en diferentes concentraciones y una barra de agitación magnética recubierta de vidrio, el vial se cerró con una tapa magnética revestida con silicona/PTFE. Se usaron microcapilares (10 µl) para agregar a la muestra patrones diluidos de limoneno de concentraciones conocidas. La adición de 0, 2, 20 y 100 ng equivale a 0 mg/kg, 0,1 mg/kg, 1 mg/kg y 5 mg/kg de limoneno, además se usaron cantidades patrón de 6,6 mg/kg, 11 mg/kg y 16,5 mg/kg de limoneno en combinación con algunas de las muestras probadas en esta solicitud. Para la cuantificación, se utilizó ion-93 adquirido en modo SIM. El enriquecimiento de la fracción volátil se llevó a cabo mediante microextracción en fase sólida con espacio de cabeza con una fibra Stableflex 50/30 pm 2 cm recubierta con DVB/Carboxeno/PDMS a 60 °C durante 20 minutos. La desorción se llevó a cabo directamente en el puerto de inyección calentado de un sistema GCMS a 270 °C.

Parámetros de GCMS:

Columna: 30 m HP 5 MS 0,25*0,25

Inyector: Sin división con revestimiento de SPME de 0,75 mm, 270 °C

Programa de temperatura: -10 °C (1 min)

Gas portador: Helio 5.0, velocidad lineal 31 cm/s, flujo constante

MS: Cuadrupolo individual, interfaz directa, temperatura de la interfaz 280 °C

Adquisición: Modo de exploración SIM

Parámetro de exploración: 20-300 amu

Parámetro de SIM: m/Z 93, tiempo de permanencia 100 ms

f) Tamaño de las partículas de virutas de residuos plásticos

Escamas de PE o PP - De acuerdo con el Anexo A EN 15348:2007 o Anexo E EN 15346:2007

EN 15348:2007 (Plásticos reciclados. Caracterización de reciclados de poli(tereftalato de etileno) (PET))

EN 15346:2007 (Plásticos. Plásticos reciclados. Caracterización de reciclados de poli(cloruro de vinilo) (PVC))

g) Cálculo del número de Reynolds

Referencia - Chemical Engineering Vol. 2 (5ª Ed.) Coulson & Richardson 4.2.3 pp 194-196 ISBN 978-0-7506-4445-7

Para calcular Re, el lecho empaquetado se describe de la siguiente manera:

e = la fracción del volumen del lecho no ocupado por material sólido y se denomina vacío fraccional, fracción de vacío o porosidad. Es adimensional. Así, el volumen fraccional del lecho ocupado por el material sólido es $(1 - e)$.

S [1/m] = el área superficial específica de las partículas y es el área superficial de una partícula dividida por su volumen. Para una esfera, $S = 6/d$

S_b [1/m] = área superficial presentada al fluido por unidad de volumen del lecho cuando las escamas están empaquetadas en un lecho

S y S_b no son iguales debido a la fracción de vacío que está presente cuando las partículas están empaquetadas en un lecho. Si se produce contacto puntual entre partículas de manera que solo se pierde una fracción muy pequeña del área superficial por superposición, entonces:

$$S_b = S \cdot (1 - e)$$

Si las partículas están empaquetadas aleatoriamente, entonces e debe ser aproximadamente constante en todo el lecho y la resistencia a fluir es la misma en todas las direcciones.

u_c [m/s] = velocidad promedio de flujo del fluido, definida como $(1/A)(dV/dt)$, A = área transversal total del lecho, V = volumen de fluido que fluye en el tiempo t

u_1 [m/s] = velocidad promedio de fluido a través de los canales de los poros

Para el empaquetado aleatorio, $u_1 = u_c / e$ y por tanto,

- 5 número de Reynolds para el flujo en los canales porosos - $Re_m = (u_c / e) (e / S^*(1-e)) (p / \mu)$. Con fines comparativos, el cálculo del número de Reynolds debe explicarse con respecto al documento US5767230 y el ejemplo inventivo.

10 El documento US5767230 especifica el tamaño L (longitud) de las virutas en un intervalo de 9,525 mm - 31,75 mm y un grosor de 0,398 - 1,5875 mm, en aire usando un intervalo de velocidad de flujo de 0,27 - 1,2192 m/s y un intervalo de temperatura del aire de 50-120 °C.

En el ejemplo inventivo se usaron virutas con un tamaño L en el intervalo de 20 - 50 mm con un grosor de 2 - 5 mm.

B (mm) es el ancho de las virutas.

- 15 Cálculo del área superficial específica –

Ref	L (mm)	A (mm)	Grosor (mm)	S (1/m)
US5767230 longitud inferior	9,525	1,58	0,398	6,50E+03
US5767230 longitud superior	31,75	31,75	1,5875	1,39E+03
EI	20	20	3	8,67E+02
EI	50	50	2	1,08E+03
EI	50	50	5	4,80E+02

Cálculo de la velocidad de flujo

- 20 Intervalo calculado de la velocidad del flujo en m/s cuando se utiliza un recipiente de un diámetro de aproximadamente 0,5-3 m y una altura de 1-30 m con un flujo volumétrico de 30-150 m³/h.

Diam. recipiente (m)	Altura recipiente (m)	Área transversal (m²)	Velocidad superficial (m/s)		
			Flujo a 10 m³/h	Flujo a 50 m³/h	Flujo a 150 m³/h
0,5	1	0,2	50,93	254,65	763,94
1	10	7,85	1,27	6,37	19,10
3	30	212,06	0,05	0,24	0,71

- 25 Con una fracción de vacío del lecho constante de $e=0,4$, con aire como medio de flujo, se pueden calcular los siguientes números de Reynolds. Los datos del documento US5767230 se dan con fines comparativos.

Cálculos del número de Reynolds

Temp. (°C)	Densidad del aire (kg/m³)	Visc. din. (1e6 Pa.s)	Velocidad superficial (m/s)	S (1/m)	Re_m	
50	1,093	19,53	0,27	6,50E+03	3,874	US5767230
			0,27	1,39E+03	12,644	US5767230
			1,27	3,00E+03	45,475	Presente invención
120	0,88	22,6	0,27	6,50E+03	2,695	US5767230
			0,27	1,39E+03	18,173	US5767230
			1,27	3,00E+03	39,487	Presente invención
			6,37	8,67E+02	685,574	Presente invención
150	0,834	23,8	6,37	8,67E+02	476,991	Presente invención
			19,1	1,08E+03	1032,627	Presente invención

- 30 **Experimentos**

Ejemplo 1

- 35 Las virutas de residuos plásticos posconsumo (abreviadas "escamas PCW") que contienen polietileno y polipropileno en una cantidad del 90 % en peso recogidas de plásticos MTM y que tienen un contenido de aldehídos de C7 a C11 de 8210 ppb y 160 ppm de limoneno se tamizaron para recoger virutas del tamaño en el intervalo de 4 mm a 12,5 mm.

Las virutas resultantes se dividieron en dos partes.

La parte 1 se extruyó en una extrusora de reciclaje en gránulos (ejemplo comparativo); la parte 2 se procesó de acuerdo con el proceso de la invención (Reivindicación 1) y a continuación se extruyó en gránulos en la misma extrusora (ejemplo inventivo).

Se realizó una etapa de tratamiento a una temperatura de 120 °C durante 3 horas con un flujo de aire caliente correspondiente a 8 m/s a presión ambiente.

Ambas partes 1 y 2 se granularon con una extrusora de reciclaje de un solo tornillo con un diámetro de tornillo de 160 mm y L/D de 45. La temperatura del cilindro de la extrusora se mantuvo a 240 °C.

Las muestras de gránulos recogidas después de la granulación se molieron criogénicamente en nitrógeno para homogeneizar la muestra, conservar los componentes volátiles del olor y obtener una superficie comparable para las pruebas analíticas.



Gránulos 1 = ejemplo comparativo EC

Gránulos 2 = ejemplo inventivo EI

Condiciones:

- sin precalentamiento (es decir, sin etapa c))
- lavado y secado
- lecho fijo sin agitación (etapa d))
- flujo de gas ajustado de modo que el número de Reynolds era de 259 a 526 (etapa d))
- temperatura 120 °C (de la etapa d))
- gas de tratamiento = aire
- tiempo de tratamiento 3h
- presión de la etapa (d): presión ambiente
- proporción en peso PP/PE 6,8/3,2

HS-SPME

Para todas las muestras, se utilizó un procedimiento de fibra y enriquecimiento idéntico. La fibra era una fibra Stableflex 50/30 µm 2 cm recubierta con material de DVB/Carboxeno/PDMS.

Las muestras se pesan en un vial con espacio de cabeza de 20 ml. Para aumentar la sensibilidad y la reproducibilidad, se añadió a la muestra una barra de agitación magnética recubierta de vidrio (5 mm de longitud). A continuación, el vial de la muestra se selló con una tapa magnética (revestida con un septo de PTFE-silicona).

Todas las muestras se precalentaron durante 5 minutos a 80 °C y el enriquecimiento de los volátiles se realizó durante 20 minutos a 80 °C.

GCxGC-MS

La desorción de la fibra se realizó directamente en el puerto de inyección caliente del instrumento de GC a 270 °C en modo sin división. La fibra se mantuvo en el inyector caliente durante 7 minutos para evitar cualquier efecto de arrastre.

La primera columna utilizada fue Rxi-1HT suministrada por Restek, 30 m x 0,25 mm DI recubierta con una película de dimetil polisiloxano (DMPS) de 0,25 micrómetros de grosor

La segunda columna usada fue BPX5 suministrada por SGE Analytical Science, 2,5 m x 0,15 mm DI, recubierta con una película de fenil polisilfenileno-siloxano al 5 % de 0,15 micrómetros de grosor.

Se utilizó un modulador criogénico con una frecuencia de modulación de 5 segundos. Se aplicó un pulso de calor de 350 ms a 280 °C para liberar la sustancia atrapada.

El programa de temperatura del horno (Duración total 69,83 min) para el GCxGC utilizado fue el siguiente:

Velocidad (°C/min)	Temp. final (°C)	Tiempo de retención (min)
-	40	1
3	230	0
20	280	3

- 5 El gas portador utilizado fue helio con un flujo de 1,06 ml/min a través de las columnas. Se utilizó un flujo de purga de 1 ml/min. Se utilizó una proporción de división de 10.

Programa del MS:

- 10 Impacto de electrones - 70eV
Temp. fuente de iones - 200 °C
Temperatura de la interfaz - 270 °C
15 Tiempo de inicio - 4,1 min
Tiempo de finalización - 63 min
20 Exploraciones - 50 por segundo
Modo de exploración - 35-300 amu.

Cuantificación de aldehídos

- 25 Como se ha mencionado anteriormente, el método de adición de patrones permite la determinación de la concentración real de una sustancia química conocida. Esto requiere la adición de una cantidad conocida de una sustancia química específica y la medición de su señal.
- 30 Además, para eliminar cualquier impacto negativo del disolvente utilizado (metanol), todas las muestras se tratan de la misma manera. Eso significa que los patrones siempre se agregaron en un volumen fijo de 10 µl. Incluso en la muestra sin adición de patrón, se añadió la misma cantidad de disolvente.
- 35 Se prepararon tres muestras diferentes, cada una con 20 mg de la muestra original: (a) tal cual, sin adición, (b) con adición de 5 ng y (c) con adición de 10 ng de la sustancia química de interés.

- La separación de aldehídos en separación unidimensional no es posible debido a interferencias cromatográficas y espectrales de masas. Por consiguiente, para cada muestra, el área del pico de la sustancia específica se obtuvo mediante GCxGC-MS integral (ion extraído específico). Para los aldehídos saturados (C7-C11), se utilizó el ion 44 extraído adquirido en modo SIM y para los aldehídos monoinsaturados E-2 (C7-C11), se utilizó el ion 83 extraído adquirido en modo SIM.
- 40

La siguiente tabla muestra las concentraciones medidas de los aldehídos en las dos muestras.

45 Resultados:

	EC Gránulos 1, ppb	EI Gránulos 2, ppb
Heptanal	370	206
Octanal	540	223
Nonanal	1220	1100
Decanal	478	372
Undecanal	370	117
Suma (1-al)	2978	2018
2-Heptenal	235	98
2-Octenal	170	79
2-Nonenal	270	126
2-Decenal	930	671
2-Undecenal	540	188

(continuación)

	EC Gránulos 1, ppb	EI Gránulos 2, ppb
Suma (2-al)	2978	2018
aldehídos C7 a C11 totales	5123	3180
	EC Gránulos 1, ppb	EI Gránulos 2, ppb
aldehídos C7 a C11 totales iniciales	8210	8210
limoneno inicial	160	160
aldehídos C7 a C11 totales resultantes	5123	3180
limoneno resultante	n.d.	< 5

Basándose en los valores medidos anteriores, se pueden calcular los valores de actividad de olor debido a los aldehídos.

5

OAV/Muestra	Umbral sensorial [$\mu\text{g/kg}$]*	Gránulos 1 (EC)	Gránulos 2 (EI)
Heptanal	3	123	68
Octanal	0,4	1350	557
Nonanal	2,5	488	440
Decanal	0,5	956	744
Undecanal	5	74	23
Suma		3071	1881

OAV/Muestra	Umbral sensorial [$\mu\text{g/kg}$]*	Gránulos 1 (EC)	Gránulos 2 (EI)
t-2-Heptenal	13	18	8
t-2-Octenal	0,2	850	396
t-2-Nonenal	0,08	3375	1573
t-2-Decenal	0,4	2325	1676
t-2-Undecenal	3	180	63
Suma OAV		6748	3716

Lo anterior muestra de manera convincente que la presente invención da como resultado una reducción significativa del mal olor resultante de los aldehídos.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para el tratamiento de virutas de residuos plásticos que contienen una mezcla de polipropileno y polietileno en una cantidad de al menos el 83,0 % en peso a menos del 100 % en peso y que además contienen aldehídos de C7 a C11 y limoneno, comprendiendo el proceso las etapas de:
 - (a) proporcionar virutas de residuos plásticos en un recipiente de tratamiento que tiene entrada y salida para el gas en lados opuestos en las secciones superior e inferior del recipiente de tratamiento, de modo que las virutas de residuos plásticos contienen
 - aldehídos de C7 a C11 en una cantidad de 8000 ppb a 20000 ppb según lo determinado usando HS-SPME-GC x GC-MS; y además contienen
 - limoneno en una cantidad de 5 ppm a 500 ppm según lo determinado usando HS-SPME-GC-MS
 - (b) opcionalmente, lavar y secar dichas virutas de residuos plásticos de la etapa (a);
 - (c) precalentar opcionalmente dichas virutas de residuos plásticos a una temperatura en el intervalo de 20 °C hasta un punto 10 °C por debajo del punto de reblandecimiento Vicat (10N, ISO 306) de dichas virutas de residuos plásticos;
 - (d) someter dichas virutas de residuos plásticos, en un lecho fijo sin agitación a presión estándar o presión reducida, a un flujo de gas para obtener un número de Reynolds en el intervalo de 35 a 1200 a una temperatura en el intervalo de 20 °C hasta un punto 10 °C por debajo del punto de reblandecimiento Vicat (10N, ISO 306) de dichas virutas de residuos plásticos;
 - (e) recuperar las virutas de residuos plásticos tratadas que contienen
 - aldehídos de C7 a C11 en una cantidad total de 50 ppb a menos de 5000 ppb según lo determinado usando HS-SPME-GC x GC-MS y
 - limoneno en una cantidad de 0,5 a 5 ppm según lo determinado usando HS-SPME-GC-MS;
 - (f) someter dichas virutas de residuos plásticos tratadas de la etapa (e) a una etapa de extrusión produciendo gránulos;
 - (g) recuperar dichos gránulos.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la presión de la etapa (d) está dentro del intervalo de 3 a 15 mbarg.
3. Un proceso para el tratamiento de virutas de residuos plásticos que contienen una mezcla de polipropileno y polietileno en una cantidad de al menos el 83,0 % en peso a menos del 100 % en peso y que además contienen aldehídos de C7 a C11 y limoneno, comprendiendo el proceso las etapas de:
 - (a) proporcionar las virutas de residuos plásticos, en donde las virutas de residuos plásticos contienen
 - aldehídos de C7 a C11 en una cantidad de 8000 ppb a 20.000 ppb según lo determinado usando HS-SPME-GC x GC-MS; y además contienen
 - limoneno en una cantidad de 5 ppm a 500 ppm según lo determinado usando HS-SPME-GC-MS
 - (b) someter dichas virutas de residuos plásticos a una etapa de extrusión produciendo gránulos en bruto;
 - (c) colocar dichos gránulos en bruto en un recipiente de tratamiento que tiene entrada y salida para el gas en lados opuestos en las secciones superior e inferior del recipiente de tratamiento;
 - (d) precalentar opcionalmente dichos gránulos en bruto a una temperatura en el intervalo de 20 °C hasta un punto 10 °C por debajo del punto de reblandecimiento Vicat (10N, ISO 306) produciendo gránulos en bruto precalentados;
 - (e) someter dichos gránulos en bruto o dichos gránulos en bruto precalentados, en un lecho fijo sin agitación a presión estándar o presión reducida, a un flujo de gas para obtener un número de Reynolds en el intervalo de 35 a 1200; a una temperatura en el intervalo de 20 °C hasta un punto 10 °C por debajo del punto de reblandecimiento Vicat (10N, ISO 306) de dichas virutas de residuos plásticos
 - (f) recuperar los gránulos tratados de la etapa (e) que contienen
 - aldehídos de C7 a C11 en una cantidad total de 50 ppb a menos de 5000 ppb y
 - limoneno en una cantidad de 0,5 ppm a menos de 5 ppm según lo determinado usando HS-SPME-GC-MS.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la presión de la etapa (e) está dentro del intervalo de 3 a 15 mbarg.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el gas es aire.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los gránulos recuperados obtenidos del proceso tienen un valor de actividad de olor (tal como se define en la memoria descriptiva) de menos de

4000 obtenido de la suma de heptanal, octanal, nonanal, decanal, undecanal, t-2-heptanal, t-2-octanal, t-2-nonenal, t-2-decenal, t-2-undecenal.

5 7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el gas que sale del recipiente de tratamiento se somete a una etapa de purificación por enfriamiento local, preferentemente por enfriamiento local con un intercambiador de calor y/o una bomba de calor y utilizando el calor extraído para calentar el gas de tratamiento a aplicar en la etapa d) de la reivindicación 1 o la etapa e) de la reivindicación 3.

10 8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, de modo que el gas de tratamiento se recicla.

9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, de modo que el gas de tratamiento se descarga a la atmósfera.

15 10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichas virutas de residuos plásticos comprenden

A-1) polipropileno y
A-2) polietileno,

20 en donde la proporción en peso entre polipropileno A-1) y polietileno A-2) es de 3:7 a 7:3 o en donde la proporción en peso entre polipropileno A-1) y polietileno A-2) es de 9:1 a 13:7.

25 11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichas virutas de residuos plásticos contienen

(i) del 0,1 % en peso al 6,0 % en peso de poliestireno;
y/o
30 (ii) del 0,1 % en peso al 3,0 % en peso de talco;
y/o
(vii) del 0,1 % en peso al 5,0 % en peso de poliamida
y/o
(viii) del 0,1 % en peso al 3,0 % en peso de caliza.

35 12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho recipiente de tratamiento es un silo.

13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el gas es aire y el tiempo de tratamiento es de 0,5 a 3 horas.

40 14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichas virutas de residuos plásticos contienen un material reciclado que se recupera de un material de residuos plásticos derivado de residuos posconsumo y/o industriales, preferentemente de residuos posconsumo.

45 15. Composiciones de poliolefina que se pueden obtener mediante el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que contienen

- una mezcla de polipropileno y polietileno en una cantidad de al menos el 83,0 % en peso a menos del 100 % en peso, en donde la proporción en peso entre polipropileno y polietileno es de 3:7 a 7:3 o
50 en donde la proporción en peso entre polipropileno y polietileno es de 9:1 a 13:7; y
- del 0,1 al 6,0 % en peso de poliestireno;
y/o
- del 0,1 al 3,0 % en peso de talco;
y/o
55 - del 0,1 al 5,0 % en peso de poliamida
y/o
- del 0,1 al 3,0 % en peso de caliza;

60 **caracterizado por que** la composición de poliolefina contiene aldehídos de C7 a C11 en una cantidad dentro del intervalo de 50 ppb a menos de 5000 ppb según se determina usando HS-SPME-GC x GC-MS y además contiene limoneno en una cantidad de 0,5 ppm a menos de 5 ppm según se determina usando HS-SPME-GC-MS.