

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 482**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2015 PCT/EP2015/065106**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2016 WO16005265**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2015 E 15732003 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 3074464**

54 Título: **Procedimiento de producción de una composición de polietileno de alta densidad que tiene una elevada resistencia a fisuras por tensión ambiental a partir de plástico reciclado y artículos fabricados a partir de dicha composición**

30 Prioridad:

10.07.2014 EP 14176463

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

13.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TROLEZ, YVES;
VANTOMME, AURÉLIEN y
MEEUWISSEN, JURJEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 632 482 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

Procedimiento de producción de una composición de polietileno de alta densidad que tiene una elevada resistencia a fisuras por tensión ambiental a partir de plástico reciclado y artículos fabricados a partir de dicha composición

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento para reciclar residuos de polietileno de alta densidad (HDPE) a partir de residuos de polímeros domésticos para obtener una mezcla de polietileno que tiene propiedades mecánicas excelentes.

Antecedentes de la invención

10 El polietileno se usa en la producción de diversos productos y por ejemplo de productos moldeados por soplado tales como botellas y envases. Los ejemplos de los productos moldeados por soplado de este tipo incluyen envases de consumidores/domésticos tales como botellas de detergente, botellas de champú, y similares; envases industriales tales como cajas para transportar herramientas/instrumentos, envases para productos químicos agrícolas, agentes fotoquímicos; y partes industriales.

15 El soplado por moldeo se consigue mediante la extrusión de la resina de polietileno fundida en una cavidad para moldeado como una preforma o un tubo hueco a la vez que de forma simultánea se fuerza al aire en la preforma de modo que la preforma se expande, tomando la forma del molde. El polietileno fundido se enfría dentro del molde hasta que se solidifica para producir el producto moldeado deseado.

20 Los productos moldeados por soplado fabricados a partir de polietileno y mezclas de polietileno ofrecen una resistencia relativamente buena y otras propiedades de rendimiento. Es deseable que el producto final de final polietileno o mezcla de polietileno presente unas buenas propiedades físicas tales como impacto de caída, rigidez y buena resistencia a fisuras por tensión ambiental (ESCR).

25 En la actualidad es deseable intentar reciclar y reutilizar materiales de plástico, conocidos comúnmente como resina reciclada (PCR). Sin embargo, tal reciclado en intentos para fabricar envases tales como botellas, dio como resultado la obtención propiedades mecánicas de bajo rendimiento en los productos finales obtenidos. En particular, los envases producidos a partir del polietileno reciclado pueden presentar una escasa resistencia a fisuras por tensión ambiental (ESCR).

30 Para mejorar dichas propiedades, se conoce la mezcla de tal resina reciclada con material virgen. Un procedimiento de este tipo se describe por ejemplo en el documento WO2012/139967 en el que el envase de envasado de detergente de HDPE se seleccionó por sus propiedades de ESCR (ESCR al 100 % variando de 20 a 60 horas) y mezclado con HDPE virgen. Sin embargo, el uso de botellas de detergentes que tienen muchos colores y que han contenido productos químicos dio como resultado la producción de artículos que contienen polímero reciclado que tiene buenas propiedades mecánicas pero que muestra un color gris y que tienen olor desagradable.

35 El documento EP0654496 y el documento US5693391 desvelan un envase de plástico ligero que tiene resistencia a fisuras por tensión y que comprende al menos una capa que comprende resina de leche reciclado mezclada con resina de copolímero de HDPE virgen. La resina de copolímero de HDPE virgen seleccionada tiene una densidad de al menos 0,94 g/ml y un índice de fusión de menos de 0,5 g/10 min. Sin embargo, los resultados obtenidos no son totalmente satisfactorios y es deseable mejorarlos.

40 En la industria existe una necesidad de valorizar mejor los residuos de plástico. Por lo tanto, es deseable desarrollar una composición de polietileno que comprenda material reciclado, y productos moldeados por soplado producidos a partir de esa composición, que muestre al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas tales como buena rigidez y ESCR, con buena procesabilidad para aplicaciones tales como aplicación de moldeo por soplado.

45 También sigue habiendo una necesidad en la industria de desarrollar una composición de polietileno que comprenda material reciclado y productos moldeados por soplado producidos a partir de esa composición, que muestre al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas tales como una buena rigidez y ESCR, con buena procesabilidad para aplicaciones tales como aplicación de moldeo por soplado, y con buenas propiedades en cuanto a olor y color.

Sumario de la invención

Los inventores han encontrado de forma sorprendente que los objetivos mencionados anteriormente se pueden conseguir ya sea de forma individual o en cualquier combinación mediante la recuperación de una PCR específica y mezclándola con un polietileno virgen específico.

50 De acuerdo con un primer aspecto, la invención proporciona un procedimiento para producir una composición de polietileno que comprende resina reciclada (PCR) que comprende las etapas de:

- proporcionar una resina reciclada (PCR) de polietileno de alta densidad que tiene una ESCR (100 %) como máximo de 10 horas como se determina de acuerdo con la condición B de la norma ASTM D 1693 (2013), una

densidad que varía de 0,950 a 0,967 g/cm³ como se determina de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C, un HLMI de 40 a 70 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg;

- 5 - proporcionar una resina de polietileno catalizada con un catalizador de Ziegler-Natta virgen, en el que la resina de polietileno virgen tiene una distribución multimodal y comprende al menos dos fracciones de polietileno A y B, fracción A que tiene un peso molecular mayor y una densidad menor que la fracción B, en la que la fracción A tiene un HL275 de al menos 0,1 g/10 min y como máximo de 4 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg excepto porque se usó un troquel de 2,75 mm de ancho, y tiene una densidad de al menos 0,920 g/cm³ y como máximo de 0,942 g/cm³; y resina de polietileno virgen que tiene un HLMI de 5 a 75 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg, una densidad que varía de 0,945 a 0,960 g/cm³, siendo la densidad determinada de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C;
- 10 - mezclar la resina reciclada de polietileno de alta densidad con la resina de polietileno virgen para formar una composición de polietileno, en la que dicha composición comprende de un 15 a un 70 % en peso de resina reciclada de polietileno de alta densidad con respecto al peso total de la composición.

Con preferencia, una o más de las siguientes realizaciones se puede usar para definir adicionalmente el procedimiento de la invención:

- La invención proporciona un procedimiento para producir una composición de polietileno que comprende resina reciclada (PCR) que comprende las etapas de:
 - 20 • proporcionar una resina reciclada (PCR) de polietileno de alta densidad que tiene una ESCR (100 %) como máximo de 10 horas como se determina de acuerdo con la condición B de la norma ASTM D 1693 (2013), una densidad que varía de 0,950 a 0,967 g/cm³ como se determina de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C, un HLMI de 40 a 70 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg;
 - 25 • proporcionar una resina de polietileno catalizada con un catalizador de Ziegler-Natta virgen, en el que la resina de polietileno virgen tiene una distribución multimodal y comprende al menos dos fracciones de polietileno A y B, fracción A que tiene un peso molecular mayor y una densidad menor que la fracción B, en la que la fracción A tiene un HL275 de al menos 0,2 g/10 min y como máximo de 4 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg excepto porque se usó un troquel de 2,75 mm de ancho, y tiene una densidad de al menos 0,930 g/cm³ y como máximo de 0,942 g/cm³; y resina de polietileno virgen que tiene un HLMI de 5 a 75 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg, una densidad que varía de 0,953 a 0,960 g/cm³, siendo la densidad determinada de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C;
 - 30 • mezclar la resina reciclada de polietileno de alta densidad con la resina de polietileno virgen para formar una composición de polietileno, en la que dicha composición comprende de un 15 a un 70 % en peso de resina reciclada de polietileno de alta densidad con respecto al peso total de la composición.
- La invención proporciona un procedimiento para producir una composición de polietileno que comprende resina reciclada (PCR) que comprende las etapas de:
 - 40 • proporcionar una resina reciclada (PCR) de polietileno de alta densidad que tiene una ESCR (100 %) como máximo de 10 horas como se determina de acuerdo con la condición B de la norma ASTM D 1693 (2013), una densidad que varía de 0,950 a 0,967 g/cm³ como se determina de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C, un HLMI de 40 a 70 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg;
 - 45 • proporcionar una resina de polietileno catalizada con un catalizador de Ziegler-Natta virgen, en el que la resina de polietileno virgen tiene una distribución multimodal y comprende al menos dos fracciones de polietileno A y B, fracción A que tiene un peso molecular mayor y una densidad menor que la fracción B, en la que la fracción A tiene un HL275 de al menos 0,2 g/10 min y como máximo de 4 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg excepto porque se usó un troquel de 2,75 mm de ancho, y tiene una densidad de al menos 0,930 g/cm³ y como máximo de 0,942 g/cm³; y resina de polietileno virgen que tiene un HLMI de 5 a 30 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg, una densidad que varía de 0,955 a 0,959 g/cm³, siendo la densidad determinada de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C;
 - 50 • mezclar la resina reciclada de polietileno de alta densidad con la resina de polietileno virgen para formar una composición de polietileno, en la que dicha composición comprende de un 15 a un 70 % en peso de resina reciclada de polietileno de alta densidad con respecto al peso total de la composición.
- La composición de polietileno satisface la relación: % en peso de PCR \leq 74 - (14,4 x HL275_A), en la que el % en peso de PCR es la proporción en porcentaje de peso de la resina reciclada de polietileno de alta densidad en la composición con respecto al peso total de la composición y HL275_A es el HL275 de la fracción A de la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen como se determina de acuerdo con la norma ISO

ES 2 632 482 T3

- 1133, condición G, a 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg excepto porque se usó un troquel de 2,75 mm de ancho.
- 5 - La composición de polietileno comprende al menos un 17 % en peso, más preferentemente al menos un 25 % en peso, e incluso más preferentemente al menos un 35 % en peso de dicha PCR, con respecto al peso total de la composición de polietileno. La composición de polietileno comprende como máximo un 50 % en peso, más preferentemente como máximo un 45 % en peso, incluso más preferentemente como máximo un 40 % en peso de dicha PCR con respecto al peso total de la composición de polietileno. Por ejemplo, la composición de polietileno comprende de un 25 a un 40 % en peso de resina reciclada de polietileno de alta densidad con respecto al peso total de la composición.
 - 10 - La composición de polietileno comprende como máximo un 85 % en peso, preferentemente como máximo un 83 % en peso, más preferentemente como máximo un 75 % en peso, e incluso más preferentemente como máximo un 60 % en peso de polietileno virgen, con respecto al peso total de la composición de polietileno. La composición de polietileno comprende al menos un 30 % en peso, preferentemente al menos un 50 % en peso, más preferentemente al menos un 55 % en peso de polietileno virgen, con respecto al peso total de la composición de polietileno.
 - 15 - La resina reciclada de polietileno de alta densidad tiene una ESCR (100 %) como máximo de 10 horas como se determina de acuerdo con la condición B de la norma ASTM D 1693 (2013), una densidad que varía de 0,950 a 0,964 g/cm³ como se determina de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C, un HLMI de 40 a 70 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg.
 - 20 - La resina reciclada de polietileno de alta densidad tiene un HLMI como máximo de 60 g/10 min, preferentemente como máximo 55 g/10 min, como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg.
 - La resina reciclada de polietileno de alta densidad tiene una densidad de al menos 0,954 g/cm³, preferentemente de al menos 0,957 g/cm³ y/o como máximo de 0,964 g/cm³ como se determina de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C.
 - 25 - La resina reciclada de polietileno de alta densidad tiene
 - un color L* de al menos 60, preferentemente de al menos 70,
 - a* = -10 a 0, preferentemente de -5 a 0, y
 - b* = 0 a 10, preferentemente de 0 a 5.
 - 30 - La resina reciclada de polietileno de alta densidad comprende como máximo 40 ppm, más preferentemente como máximo 25 ppm de limoneno.
 - La resina reciclada de polietileno de alta densidad se proporciona en forma de copo.
 - La resina reciclada de polietileno de alta densidad se proporciona en forma de gránulo.
 - El HDPE bimodal virgen se proporciona en forma de polvo.
 - 35 - El HDPE bimodal virgen se proporciona en forma de gránulo.
 - La resina reciclada de polietileno de alta densidad es un residuo de lácteo, preferentemente botellas de leche.
 - La resina de polietileno virgen tiene una distribución multimodal y comprende al menos dos fracciones de polietileno A y B, fracción A que tiene un peso molecular mayor y una densidad menor que la fracción B, en la que la fracción A tiene un HL275 de al menos 0,2 g/10 min y como máximo de 4 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg excepto porque se usó un troquel de 2,75 mm de ancho, y tiene una densidad de al menos 0,930 g/cm³ y como máximo de 0,942 g/cm³; y la resina de polietileno virgen que tiene un HLMI de 5 a 30 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg, una densidad que varía de 0,955 a 0,959 g/cm³, siendo la densidad determinada de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C.
 - 40 - La resina de polietileno virgen tiene una distribución multimodal y comprende al menos dos fracciones de polietileno A y B, fracción A que tiene un peso molecular mayor y una densidad menor que la fracción B, en la que la fracción A tiene un HL275 de al menos 0,2 g/10 min y como máximo de 4 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg excepto porque se usó un troquel de 2,75 mm de ancho, y tiene una densidad de al menos 0,930 g/cm³ y como máximo de 0,942 g/cm³; y la resina de polietileno virgen que tiene un HLMI de 5 a 30 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg, una densidad que varía de 0,955 a 0,959 g/cm³, siendo la densidad determinada de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C.
 - 45 - La fracción A de la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen, tiene un índice de fusión HL275 de al menos 0,5 g/10 min preferentemente al menos 0,8 g/10 min, y como máximo de 4 g/10 min, preferentemente como máximo 1,9 g/10 min como se mide de acuerdo con la condición G de la norma ISO 1133 a una temperatura de 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg, excepto porque se usó un troquel de 2,75 mm de ancho.
 - 50 - La fracción A de la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen, tiene una densidad de al menos 0,930 g/cm³ y como máximo de 0,940 g/cm³, más preferentemente como máximo 0,938 g/cm³, como se mide de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura 23 °C.

- La fracción A está presente en una cantidad que varía de al menos un 40 % a como máximo un 50 % en peso basándose en el peso total de la resina de polietileno virgen; variando preferentemente de un 40 % a un 45 % en peso basándose en el peso total de la resina de polietileno virgen.
- 5 - Las fracciones A y B de la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen se preparan en diferentes reactores, preferentemente cada reactor es un reactor de bucle.
- Las fracciones A y B de la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen se preparan en al menos 2 reactores que funcionan preferentemente en serie.
- La resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen se prepara en condiciones de suspensión.
- 10 - La resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen tiene una distribución de peso molecular de al menos 10, más preferentemente de al menos 11, y lo más preferentemente de al menos 12. Los pesos moleculares se pueden determinar mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).
- El polietileno virgen tiene una densidad de al menos 0,953 g/cm³, preferentemente de al menos 0,954 g/cm³ y más preferentemente de al menos 0,955 g/cm³.
- 15 - El polietileno virgen tiene una densidad como máximo de 0,959 g/cm³ como se determina de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C.
- El HLMI del polietileno virgen es de al menos 10 g/10 min, preferentemente al menos 12 g/10 min, y más preferentemente de al menos 15 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg.
- 20 - El HLMI del polietileno virgen es como máximo 50 g/10 min y más preferentemente como máximo 30 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg.
- La resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen tiene una ESCR (10 %) de al menos 80 horas, preferentemente al menos 150 horas, más preferentemente de al menos 600 horas.
- La composición de polietileno tiene un HLMI de 20 a 50 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg, y en el que la composición de polietileno satisface la relación
- 25

$$\text{HLMl}_{\text{comp}} = \left(\frac{1 - [\text{PCR}]}{\text{HMLl}_{\text{vr}}} + \frac{[\text{PCR}]}{\text{HMLl}_{\text{pcr}}} \right)^{-1}$$

- en la que HLMl_{comp} es el HLMI de la composición de polietileno, HMLl_{vr} es el HLMI de la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen, HMLl_{pcr} es el HLMI de la resina reciclada de polietileno de alta densidad, [PCR] es la proporción de la resina reciclada de polietileno de alta densidad en la composición de polietileno con respecto al peso total de la composición de modo que [PCR] = % en peso de PCR/100, y % en peso de PCR es la proporción en porcentaje de peso de la resina reciclada de polietileno de alta densidad en la composición de polietileno con respecto al peso total de la composición.
- La composición de polietileno tiene una ESCR (100 %) de al menos 80 horas, preferentemente al menos 140 horas, más preferentemente de al menos 500 horas.
 - 35 - La composición de polietileno tiene una densidad que varía de 0,957 a 0,962 g/cm³ como se determina de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C, un HLMI de 20 a 50 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg, y preferentemente uno o más seleccionados entre:
 - un color L* de al menos 60, a* = -10 a 0 y b* = 0 a 10;
 - como máximo 40 ppm, más preferentemente como máximo 25 ppm de limoneno.
 - 40

De acuerdo con un segundo aspecto, la invención proporciona un artículo fabricado a partir de la composición de polietileno obtenida con el procedimiento de acuerdo con el primer aspecto o sus realizaciones, preferentemente el artículo es un artículo moldeado por soplado tal como un envase para alimentos, detergentes, lubricantes, productos químicos o productos agroquímicos.

45 **Descripción detallada de la invención**

Antes de describir el procedimiento de acuerdo con la invención, se debe entender que la presente invención no se limita a procedimientos, componentes, o dispositivos descritos en particular, ya que tales procedimientos,

componentes, y dispositivos pueden, por supuesto, variar. Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por" como se usan en el presente documento son sinónimos de "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene", y son inclusivos de extremos abiertos y no excluyen miembros, elementos o etapas del procedimiento no mencionadas, adicionales. Los términos "que comprende", "comprende" y "comprendido por" también incluyen el término "que consiste en".

La mención de intervalos numéricos con puntos finales incluye a todos los números y fracciones incluidos dentro de los respectivos intervalos, así como los puntos finales mencionados.

La referencia al través de la presente memoria descriptiva a "una realización" o "una realización" significa que una característica en particular, estructura o característica descrita en relación con la realización está incluida en al menos una realización de la presente invención. Las características en particular, estructuras o características se pueden combinar de cualquier manera adecuada, como podría ser evidente para una persona experta en la materia a partir de la presente divulgación, en una o más realizaciones. Además, aunque algunas realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunas pero no todas las otras características incluidas en otras realizaciones, las combinaciones de características de diferentes realizaciones pretenden quedar dentro del alcance de la invención, y formar diferentes realizaciones como podrían entender los expertos en la materia.

A menos que se defina de otro modo, todos los términos usados en la divulgación de la invención, incluyendo términos técnicos y científicos, tienen el significado como normalmente lo entiende alguien con una experiencia habitual en la materia a la que pertenece la presente invención. Por medio de una directriz adicional, se incluyen definiciones para los términos usados en la descripción para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

El término "polietileno" se usa para hacer referencia a un homopolímero de etileno o cualquier copolímero que comprende etileno en al menos un 50 % en peso, con respecto al peso total de dicho copolímero.

La expresión "polietileno de alta densidad", que se puede abreviar como "HDPE", generalmente se usa para hacer referencia a polietilenos que tienen una densidad de al menos 0,940 g/cm³. La expresión "polietileno virgen" se usa para hacer referencia a un polietileno obtenido directamente a partir de una planta de polimerización de etileno. La expresión "obtenido directamente" tiene la intervención de incluir que el polietileno puede pasar opcionalmente a través de una etapa de granulación o una etapa de adición de aditivos o ambas.

La expresión "Resina Reciclado", que se puede abreviar como "PCR", se usa para indicar el componente de residuo doméstico, que consiste en un envase de polietileno de alta densidad.

Los sistemas de catalizador de Ziegler-Natta por lo general se forman a partir de la combinación de un componente metálico (por ejemplo, un precursor de catalizador) con uno o más componentes adicionales, tales como un soporte de catalizador, un cocatalizador y/o uno o dadores de electrones, por ejemplo.

Para el procedimiento de la invención, la PCR comprende HDPE no negro. La PCR se selecciona preferentemente entre residuos de envases de lácteos de HDPE, tales como botellas de leche de tipo inglés. La PCR seleccionada puede comprender hasta un 10 % en peso con respecto al peso total de la PCR, de uno o más de:

- polímeros distintos del polietileno (tal como por ejemplo polipropileno originado a partir de tapas y cierres),
- residuo de envase de lácteo de HDPE que comprende capa coloreada y/o
- residuo de envase de detergente de HDPE.

Preparación o selección de la resina de polietileno de alta densidad virgen (HDPE)

La expresión "resina de polietileno", como se usa en el presente documento, se refiere a la pelusa o polvo de polietileno que se extruye, y/o se funde y/o se granula y se puede producir a través de la formación de compuesto y homogeneización de la resina de polietileno como se enseñan el presente documento, por ejemplo, con equipo de mezcla y/o extrusora.

La expresión "pelusa" o "polvo", como se usa en el presente documento, se refiere al material de polietileno material con la partícula de catalizador duro en el núcleo de cada grano y se define como el material de polímero después de salir del reactor de polimerización (o reactor de polimerización final en el caso de múltiples reactores conectados en serie).

La resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente una distribución de peso molecular bimodal. Como se usa en el presente documento, la expresión "polietileno con una distribución de peso molecular bimodal" o "polietileno bimodal" pretende hacer referencia a, polietileno que tiene una curva de distribución que es la suma de dos curvas de distribución de peso molecular unimodal, y se refiere a un producto de polietileno que tiene dos poblaciones distintas pero posiblemente solapantes de macromoléculas de polietileno cada una con diferentes pesos moleculares medios en peso. Con la expresión "polietilenos con una distribución de peso molecular multimodal" o "polietilenos multimodales" se hace referencia a polietilenos con una curva de distribución que es la suma de al menos dos, preferentemente más de dos curvas de distribución unimodal, y se refiere a un producto de polietileno que tiene dos o más poblaciones distintas pero posiblemente solapantes de macromoléculas

de polietileno cada una con diferentes pesos moleculares medios en peso.

El HDPE multimodal virgen de la invención, preferentemente bimodal, se polimeriza en presencia de un sistema de catalizador de Ziegler-Natta. La densidad necesaria y el índice de fusión deseado en el polímero se obtienen mediante el control apropiado de las condiciones de polimerización incluyendo temperatura, presión, concentración de comonomero y concentración de hidrógeno en los reactores.

Los catalizadores de polimerización de Ziegler-Natta son bien conocidos por la persona con experiencia y por ejemplo se desvelan con más detalle en las páginas 502 a 554 de Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Quinta Edición, Volumen 26, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, USA, 2007. Un catalizador de Ziegler-Natta incluye un componente metálico representado generalmente por la fórmula:



en la que M es un metal de transición, R^A es un halógeno, un grupo alcoxi o un grupo hidrocarboxilo y x es la valencia del metal de transición. Por ejemplo, x puede ser de 1 a 4.

El metal de transición se puede seleccionar entre los Grupos IV a VIB (por ejemplo, titanio, vanadio o cromo), por ejemplo. En una realización R^A se puede seleccionar entre cloro, bromo, carbonatos, ésteres, o grupos alcoxi. Los ejemplos de componentes de catalizador incluyen $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ y $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$.

En una realización preferente el catalizador de Ziegler-Natta es un catalizador soportado producido de acuerdo con el procedimiento que se describe en el documento WO2005/032714, incluido en el presente documento por referencia.

Otros ejemplos de catalizadores de Ziegler-Natta adecuados para la invención y el procedimiento para producirlos se describen en los documentos US6174971, US6486274, US6734134, US6693058, US6916895, US686420 y US6930071.

El catalizador se puede "activar" en cierto modo antes de que sea útil para estimular la polimerización. La activación se puede conseguir poniendo en contacto el catalizador con un activador, que también se denomina en algunos casos "cocatalizador". Las realizaciones de los activadores de este tipo incluyen compuestos de organoaluminio, tales como trimetil aluminio (TMAI), trietil aluminio (TEAI), tri-n-octilaluminio (TNOAI), y triisobutil aluminio (TIBAI), por ejemplo.

Opcionalmente, el sistema de catalizador de Ziegler-Natta comprende uno o más dadores de electrones. Los dadores de electrones para su uso en la preparación de catalizadores de poliolefina se conocen bien, y en la presente invención se puede usar cualquier dador de electrones adecuado que proporcione un catalizador adecuado. Un dador de electrones externo adecuado es por ejemplo un ftalato o un succinato o un compuesto de diéter.

Los componentes del sistema de catalizador de Ziegler-Natta (por ejemplo, catalizador, activador y/o dadores de electrones) pueden estar o no asociados con un soporte, ya sea en combinación entre sí o separados entre sí. Los materiales de soporte de Ziegler-Natta pueden incluir un dihaluro de magnesio, tal como dicloruro de magnesio o dibromuro de magnesio, o sílice, por ejemplo.

Opcionalmente, el catalizador de Ziegler-Natta se puede polimerizar previamente. Por lo general, un procedimiento de polimerización previa se ve influido por el contacto de una pequeña cantidad de monómero con el catalizador después de haber puesto en contacto el catalizador con el agente de la activación previa. Un procedimiento de polimerización previa se describe en los documentos US5106804, US5153158 y US5594071.

De acuerdo con la invención, la resina de polietileno tiene una distribución de peso molecular multimodal y comprende al menos dos fracciones de polietileno A y B, fracción A que tiene un peso molecular mayor y una densidad menor que la fracción B. Las fracciones A y B se preparan en al menos dos reactores diferentes que funcionan en serie o que funcionan en paralelo. La fracción A es la fracción de peso molecular mayor (es decir, el componente HMW) y la fracción B es la fracción de peso molecular menor (es decir el componente LMW). La resina de polietileno se obtiene preferentemente haciendo funcionar los al menos dos reactores en diferentes condiciones de polimerización.

Si los al menos dos reactores diferentes funcionan en paralelo, cada una de la fracción A y B se producen por separado entre sí y se mezclan adicionalmente en conjunto. Sin embargo, preferentemente, los al menos dos reactores diferentes funcionan en serie, es decir con los al menos dos reactores conectados en serie definiendo un primer reactor y un reactor posterior. Las dos fracciones A y B se pueden polimerizar en cualquier orden. En una realización, la fracción B (es decir, el componente LMW) se polimeriza en el primer reactor y la fracción A se polimeriza en un reactor posterior. En una realización preferente, la fracción A (es decir, el componente HMW) se polimeriza en el primer reactor y la fracción B se polimeriza en un reactor posterior.

- La resina de polietileno se prepara en dos o más reactores conectados en serie, preferentemente reactores de bucle, más preferentemente reactores de bucle de suspensión, nomás preferentemente reactores de bucle completo de líquido en presencia de los mismos o diferentes sistemas de catalizador de Ziegler-Natta. El procedimiento de polimerización más preferente se realiza en dos reactores de bucle de suspensión conectados en serie, de forma ventajosa reactores de bucle completo de líquido, es decir, un reactor de bucle doble.
- En una realización preferente, la resina de polietileno se prepara en al menos dos reactores de bucle conectados en serie, preferentemente en condición de suspensión.
- En algunas realizaciones, la resina de polietileno que tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente distribución de peso molecular bimodal, se prepara usando un procedimiento que comprende las etapas de:
- alimentar monómero de etileno, un diluyente, al menos un catalizador de Ziegler-Natta, opcionalmente hidrógeno, y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina en al menos un primer reactor de bucle de suspensión; polimerizar el monómero de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina, en presencia del catalizador de Ziegler-Natta, e hidrógeno opcional, en dicho primer reactor de bucle de suspensión para producir una primera fracción de polietileno;
 - alimentar la primera fracción de polietileno a un segundo reactor de bucle de suspensión conectado en serie con el primer reactor de bucle de suspensión, y en el segundo reactor de bucle de suspensión polimerizar etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina, en presencia de la primera fracción de polietileno, y opcionalmente hidrógeno, produciendo de ese modo la resina de polietileno.
- Como se usa en el presente documento, el término "comonómero" se refiere a comonómeros de olefina que son adecuados para su polimerización con monómeros de etileno. Los comonómeros pueden comprender, pero no se limitan a, alfa-olefinas C₃-C₂₀ alifáticas. Los ejemplos de alfa-olefinas C₃-C₂₀ 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. Preferentemente, el comonómero es 1-hexeno.
- Como se usa en el presente documento, el término "diluyente" se refiere a diluyentes en un estado líquido, líquido a temperatura ambiente y preferentemente líquido en las condiciones de presión en el reactor de bucle. Los diluyentes que son adecuados para su uso de acuerdo con la presente invención pueden comprender, pero no se limitan a, diluyentes de hidrocarburo tales como disolventes de hidrocarburo alifático, cicloalifático y aromático, o versión desalojen a las de los disolventes de este tipo. Los disolventes preferentes son hidrocarburos saturados, de cadena lineal o de cadena ramificada, C₁₂ o inferior, hidrocarburos alicíclicos o aromáticos saturados de C₅ a C₉ o hidrocarburos halogenados de C₂ a C₆. Los ejemplos ilustrativos no limitantes de disolventes son isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metil ciclopentano, metil ciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobenzenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. En una realización preferente de la presente invención, dicho diluyente es isobutano.
- En una realización preferente, la resina de polietileno tiene una distribución de peso bimodal y comprende dos fracciones de polietileno, A y B, fracción A que tiene un peso molecular mayor y una densidad menor que la fracción B, con cada fracción siendo preparada en diferentes reactores de al menos dos reactores de bucle de suspensión conectados en serie.
- Las etapas de polimerización en los al menos dos reactores de bucle, es decir, en el primer reactor de bucle y el segundo reactor de bucle, se pueden realizar en un amplio intervalo de temperaturas. En ciertas realizaciones, la etapa de polimerización en el primer reactor de bucle y/o en el segundo reactor de bucle se puede realizar a una temperatura de 20 °C a 125 °C, preferentemente de 60 °C a 110 °C, más preferentemente de 75 °C a 100 °C y lo más preferentemente de 78 °C a 98 °C. Preferentemente, la temperatura en el primer reactor de bucle y en el segundo reactor de bucle varía dentro del intervalo de 75 °C a 100 °C y lo más preferentemente de 78 °C a 98 °C.
- En ciertas realizaciones, la etapa de polimerización en el primer reactor de bucle y/o en el segundo reactor de bucle se puede realizar a una presión de aproximadamente 2 MPa a aproximadamente 10 MPa, preferentemente de aproximadamente 3 MPa a aproximadamente 5 MPa, y más preferentemente de aproximadamente 4 MPa a aproximadamente 5 MPa.
- La fracción A tiene una densidad de al menos 0,920 g/cm³ y como máximo de 0,942 g/cm³, preferentemente de al menos 0,930 g/cm³ y como máximo de 0,942 g/cm³, preferentemente como máximo 0,940 g/cm³, más preferentemente como máximo 0,938 g/cm³, por ejemplo de al menos 0,930 g/cm³ a como máximo un 0,938 g/cm³, como se mide de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura 23 °C.
- La fracción A tiene un índice de fusión HL275 de al menos 0,1 g/10 min, preferentemente de al menos 0,2 g/10 min, y como máximo de 4 g/10 min como se mide de acuerdo con la condición G de la norma ISO 1133 a una temperatura de 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg, excepto porque se usó un troquel de 2,75 mm de ancho. El índice HL275 es preferentemente de al menos 0,5 g/10 min, más preferentemente de al menos 0,8 g/10 min y como máximo 1,9 g/10 min. El HLMI se puede calcular a partir del HL275 como sigue a continuación:

$$HLMI = HL275 / 3,2.$$

En algunas realizaciones, la fracción A está presente en una cantidad que varía de al menos un 40 % a como máximo un 50 % en peso basándose en el peso total de la resina de polietileno virgen; variando preferentemente de un 40 % a un 45 % en peso basándose en el peso total de la resina de polietileno virgen.

- 5 La densidad de la fracción B se relaciona con la de la densidad de la fracción A mediante la siguiente expresión:

$$d = W_A * d_A + (1 - W_A) * d_B$$

en la que d es la densidad de la pelusa de polietileno final, W_A es la fracción de peso de la fracción A, d_A es la densidad de la fracción A, d_B es la densidad de la fracción B, y en la que la suma de ambas fracciones A y B en peso ($W_A + W_B$) es 1.

- 10 En algunas realizaciones, la fracción B tiene una densidad de al menos 0,970 g/cm³, preferentemente de al menos 0,972 g/cm³, más preferentemente de al menos 0,973 g/cm³, y como máximo de 0,980 g/cm³, preferentemente como máximo 0,978 g/cm³, más preferentemente como máximo 0,975 g/cm³, como se mide de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura 23 °C.

El HLMI de la fracción B se relaciona con el HLMI de la fracción A mediante la siguiente expresión:

$$15 \quad \text{LogHLMI}_{\text{final}} = W_A \times \text{LogHLMI}_A + W_B \times \text{LogHLMI}_B$$

en la que $\text{LogHLMI}_{\text{final}}$ es el LogHLMI de la pelusa de polietileno final, W_A es la fracción de peso de la fracción A, LogHLMI_A es el Log HLMI de la fracción A, LogHLMI_B es el LogHLMI de la fracción B, y en la que la suma de ambas fracciones A y B en peso ($W_A + W_B$) es 1.

- 20 En algunas realizaciones, la fracción B tiene un HLMI de al menos 250 g/10 min, y como máximo de 700 g/10 min como se mide de acuerdo con la condición G de la norma ISO 1133 a una temperatura de 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg. Preferentemente, HLMI es de al menos 300 g/10 min y como máximo de 600 g/10 min, preferentemente como máximo 500 g/10 min.

- 25 En algunas realizaciones, la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen tiene una distribución de peso molecular multimodal y comprende al menos dos fracciones de polietileno A y B, fracción A que tiene un peso molecular mayor y una densidad menor que la fracción B, cada fracción preparada en diferentes reactores de al menos dos reactores conectados preferentemente en serie, en la que la fracción A tiene un HL275 de al menos 0,1 g/10 min, preferentemente al menos 0,2 g/10 min, más preferentemente al menos 0,5 g/10 min, más preferentemente de al menos 0,8 g/10 min e incluso más preferentemente de al menos 0,9 g/10 min, y como máximo de 4 g/10 min, preferentemente como máximo 1,9 g/10 min, como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg excepto porque se usó un troquel de 2,75 mm de ancho; y tiene una densidad de al menos 0,920 g/cm³, preferentemente al menos 0,930 g/cm³, y como máximo de 0,942 g/cm³, preferentemente como máximo 0,940 g/cm³, más preferentemente como máximo 0,939 g/cm³, incluso más preferentemente como máximo 0,938 g/cm³, como se determina de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C; y la resina de polietileno virgen que tiene un HLMI de 5 a 30 g/10 min, preferentemente de 15 a 30 g/ 10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg, una densidad que varía de 0,945 a 0,960 g/cm³, preferentemente de 0,955 a 0,959 g/cm³, como se determina de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C; y preferentemente en la que la fracción A está presente en una cantidad que varía de al menos un 40 % a como máximo un 50 % en peso basándose en el peso total de la resina de polietileno virgen; variando preferentemente de un 40 % a un 45 % en peso basándose en el peso total de la resina de polietileno virgen.

- 40 Preferentemente, el polietileno virgen usado en el presente documento tiene una distribución de peso molecular, definida como P_m/M_n , es decir, la proporción de peso molecular medio en peso P_m y el peso molecular medio en número M_n , de al menos 10, más preferentemente de al menos 11, y lo más preferentemente de al menos 12. Los pesos moleculares se pueden determinar mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), también denominada frecuentemente cromatografía de permeación en gel (GPC), como se indica en los procedimientos de ensayo.

- 50 El polietileno virgen se caracteriza preferentemente por una densidad de al menos 0,945 g/cm³, preferentemente al menos 0,953 g/cm³, más preferentemente de al menos 0,954 g/cm³, y más preferentemente de al menos 0,955 g/cm³. El polietileno virgen se caracteriza preferentemente por una densidad como máximo de 0,960 g/cm³, preferentemente como máximo 0,959 g/cm³ como se determina de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C.

Preferentemente el HLMI del polietileno virgen es de al menos 10 g/10 min, preferentemente al menos 12 g/10 min, y más preferentemente de al menos 15 g/10 min. El HLMI del polietileno virgen es como máximo 50 g/10 min y más preferentemente como máximo 30 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg. Más preferentemente el HLMI del polietileno virgen varía de 5 a 30 g/10 min.

- 5 La resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen tiene una ESCR (10 %) de al menos 80 horas, preferentemente al menos 150 horas, más preferentemente de al menos 600 horas.

Selección de la Resina Reciclado (PCR)

Preferentemente la PCR usada en el procedimiento de invención proviene de una colección selectiva de residuos de envase de lácteos. Sin embargo, se puede usar cualquier PCR que satisfaga los requisitos de la invención.

- 10 La PCR se selecciona para que muestre un HLMI que varíe entre 40 y 70 g/10 min. Preferentemente el HLMI es como máximo 60 g/10 min, más preferentemente como máximo 55 g/10 min.

La PCR se selecciona para que muestre una densidad de al menos 0,950 g/cm³, preferentemente 0,954 g/cm³, más preferentemente de al menos 0,957 g/cm³. Preferentemente, la PCR se selecciona para que muestre una densidad como máximo de 0,967 g/cm³, más preferentemente como máximo 0,964 g/cm³.

- 15 Preferentemente la PCR se selecciona para que tenga un color ligero natural. La PCR se caracteriza por los valores L*, a* y b* de acuerdo con el espacio de color de la norma CIE 1976. El valor de L* es al menos 60, preferentemente al menos 70. El valor de a* varía de -10 a 0, preferentemente de -5 a 0. El valor de b* varía de 0 a 10, preferentemente de 0 a 5. Las mediciones se realizaron en gránulos.

- 20 Preferentemente, dicha PCR se caracteriza por que comprende como máximo 40 ppm, más preferentemente como máximo 25 ppm de limoneno (1-metil-4-(1-metiletienil)-ciclohexeno, CAS n.º 5989-27-5). El contenido de limoneno en la PCR se puede determinar como se indica en los procedimientos de ensayo.

- 25 Por ejemplo, una PCR adecuada es de botellas de leche de tipo inglés. La elección del residuo de envase de lácteo se hace para obtener una PCR que tenga las propiedades requeridas en términos de su color natural y con propiedades estables y poco olor. De acuerdo con la invención la PCR seleccionada tiene un ESCR escaso (100 %) de menos de 10 horas.

Después de su recogida, es necesario procesar la PCR. El procesamiento comprende las etapas de:

- recuperación del residuo de envase de lácteo de HDPE no coloreado del residuo de polímero doméstico mediante su separación,
- molienda, y
- 30 - limpieza.

- 35 Las etapas mencionadas anteriormente se pueden realizar en cualquier orden. La separación del residuo doméstico en varias fracciones tales como residuo de envase de lácteo de HDPE no coloreado se puede realizar mediante cualquier procedimiento usado generalmente en la industria tal como análisis en el infrarrojo cercano (NIR), en el que los respectivos polímeros se identifican por su huella de NIR. La separación adicional se puede hacer de acuerdo con el color de acuerdo con sistemas de separación conocidos.

La limpieza se realiza preferentemente en un baño de líquido. El líquido preferente es el agua. Dependiendo de la densidad del líquido, la etapa de limpieza también se puede usar para eliminar componentes no deseados del residuo de polímero doméstico. Por ejemplo, el residuo de polietileno y polipropileno por lo general flotará en el agua, mientras que los componentes tales como los metales se hundirán.

- 40 Preferentemente la etapa de molienda se realiza para obtener la PCR en forma de copo.

Preparación de la composición

- 45 De acuerdo con la invención, una composición de polietileno se fabrica a partir de una mezcla de resina reciclada (PCR) y un polietileno de alta densidad bimodal virgen (HDPE). Preferentemente, la PCR se mezcla con el HDPE bimodal en forma de copo, es decir, se tritura y se limpia, pero no se mezcla. Preferentemente, el HDPE bimodal se mezcla con la PCR en forma de polvo, es decir, tal como se coge a la salida del reactor de polimerización. Evitar el uso de gránulos para la PCR y/o el HDPE bimodal en el procedimiento de la invención permite evitar múltiples extrusiones, el consiguiente consumo de energía y la degradación del polímero. Sin embargo, es posible usar gránulos para la PCR y/o el HDPE bimodal en el procedimiento de la invención.

- 50 La resina reciclada (PCR) y un polietileno de alta densidad bimodal (HDPE) se mezclan en una extrusora. La composición obtenida se puede usar en aplicaciones de moldeo por soplado para producir artículos tales como envases.

Para aplicaciones de moldeo por soplado, es deseable que la composición de polietileno tenga un HLMI que varíe de 20 a 50 g/10 min (para su procesabilidad), una densidad que varíe de 0,957 a 0,962 g/cm³ (para conseguir una buena rigidez), y un buen ESCR (100 %) de al menos 80 horas, con preferencia el ESCR (100 %) es de al menos 500 horas.

- 5 La resina de polietileno virgen usada en la composición tiene preferentemente un HLMI que varía de 5 a 30 g/10 min. El porcentaje de PCR en la mezcla se puede adaptar de acuerdo con el HLMI de la resina virgen usada en la mezcla. De hecho, para la resina virgen que tiene un HLMI de 5 a 15 g/10 min, se puede usar un porcentaje de un 50 % en peso o más de PCR en la composición de polietileno para obtener una composición de polietileno con un HLMI en el intervalo objetivo de 20 a 50 g/10 min.
- 10 En una realización preferente la composición de polietileno tiene un HLMI de 20 a 50 g/10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg, y en la que la composición de polietileno satisface la relación

$$\text{HLMI}_{\text{comp}} = \left(\frac{1 - [\text{PCR}]}{\text{HMLI}_{\text{vr}}} + \frac{[\text{PCR}]}{\text{HMLI}_{\text{pcr}}} \right)^{-1}$$

- 15 en la que HLMI_{comp} es el HLMI de la composición de polietileno, HMLI_{vr} es el HLMI de la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen, HMLI_{pcr} es el HLMI de la resina reciclada de polietileno de alta densidad, [PCR] es la proporción de la resina reciclada de polietileno de alta densidad en la composición de polietileno con respecto al peso total de la composición de modo que [PCR] = % en peso de PCR/100, y % en peso de PCR es la proporción en porcentaje de peso de la resina reciclada de polietileno de alta densidad en la composición de polietileno con respecto al peso total de la composición.

- 20 La composición de polietileno muestra preferentemente buenas propiedades de ESCR (100 %), es decir, tiene un tiempo F50 de al menos 80 horas, preferentemente al menos 140 horas, más preferentemente al menos 500 horas con el tiempo F50 siendo determinado como se describe en los procedimientos de ensayo.

El ESCR (100 %) de la composición de polietileno obtenida de acuerdo con la invención puede aumentar reduciendo el porcentaje de la resina reciclada de polietileno de alta densidad contenida en la mezcla.

- 25 En una realización, la composición de polietileno tiene una densidad que varía de 0,957 a 0,962 g/cm³ como se determina de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C, un HLMI de 20 a 50 g/ 10 min como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg, y preferentemente uno o más seleccionados entre:

- 30 - un color L* de al menos 60, a* = -10 a 0 y b* = 0 a 10;
 - como máximo 40 ppm, más preferentemente como máximo 25 ppm de limoneno.

En una realización preferente de la invención, la composición de polietileno satisface la relación:

$$\% \text{ en peso de PCR} \leq 74 - (14,4 \times \text{HL275}_A)$$

- 35 en la que el % en peso de PCR es la proporción en porcentaje de peso de la resina reciclada de polietileno de alta densidad en la composición con respecto al peso total de la composición y HL275_A es el HL275 de la fracción A de la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen como se determina de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg excepto porque se usó un troquel de 2,75 mm de ancho. De hecho, de forma sorprendente los inventores han descubierto que el HL275 de la fracción A de la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen podría proporcionar una directriz al experto en la materia para determinar una cantidad (por ejemplo para determinar la cantidad máxima) de resina reciclada de polietileno de alta densidad que se puede usar en la composición para obtener una composición con las propias mecánicas deseadas tales como un ESCR de al menos 80 horas.

- 40 La composición de polietileno se prevé producir mediante procedimientos de mezcla comunes, tales como, por ejemplo, mezcla en seco de los componentes de la composición de polietileno y posterior extrusión en estado fundido de los componentes mezclados. Para mejorar la homogeneidad de la mezcla de polietileno, sin embargo, en primer lugar es preferente mezclar y a continuación extruir en estado fundido en una extrusora de alto cizallamiento, tal como por ejemplo una extrusora de doble tornillo.

- 45 La composición de polietileno también se puede producir mezclando los diferentes componentes en una extrusora de un solo tornillo, con cada componente siendo alimentados directamente en la extrusora, preferentemente mediante alimentación principal.

5 La composición de polietileno comprende al menos un 15 % en peso, preferentemente al menos un 17 % en peso, más preferentemente al menos un 25 % en peso, y más preferentemente al menos un 35 % en peso de dicha PCR, con respecto al peso total de la composición de polietileno. La composición de polietileno comprende como máximo un 70 % en peso, preferentemente como máximo un 50 % en peso, más preferentemente como máximo un 45 % en peso e incluso más preferentemente como máximo un 40 % en peso de dicha PCR, con respecto al peso total de la composición de polietileno.

10 La composición de polietileno comprende como máximo un 85 % en peso, preferentemente como máximo un 83 % en peso, más preferentemente como máximo un 75 % en peso, y más preferentemente como máximo un 60 % en peso de polietileno virgen, con respecto al peso total de la composición de polietileno. La composición de polietileno comprende al menos un 30 % en peso, preferentemente al menos un 50 % en peso, más preferentemente al menos un 55 % en peso de polietileno virgen, con respecto al peso total de la composición de polietileno.

15 Además de cualquier otro polímero termoplástico comprendido en el polietileno de alta densidad reciclado, la composición de polietileno puede comprender otros polímeros termoplásticos en una cantidad menor, tal como por ejemplo como máximo un 10 % en peso, preferentemente como máximo un 5 % en peso, más preferentemente como máximo un 2 % en peso con respecto al peso total de la composición de polietileno. Sin embargo, es preferente que la composición de polietileno consista en polietileno de alta densidad reciclado (PCR) y polietileno virgen.

Independientemente del número de componentes comprendidos en la composición de polietileno, es evidente que sus porcentajes relativos en % en peso añaden hasta un total de un 100 % en peso.

20 Ambos, el polietileno de alta densidad reciclado (PCR) así como el polietileno virgen pueden comprender aditivos, tales como, a modo de ejemplo, antioxidantes, estabilizantes de luz, neutralizadores de ácido, lubricantes, aditivos antiestáticos, agentes de nucleación, y colorantes. Una visión de conjunto de tales aditivos se puede encontrar en *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5ª edición, 2001, Hanser Publishers.

Procedimientos de ensayo

25 El índice de fusión de alta carga (HLMI) de polietileno y las composiciones de polietileno se determinó de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg.

El índice de fusión MI2 se midió de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133, condición D, a 190 °C y bajo una carga de 2,16 kg.

30 El HL275 se midió de acuerdo con el procedimiento de la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg excepto porque se usó un troquel de 2,75 mm de ancho.

La densidad se midió de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C.

La resistencia al impacto de Charpy se midió de acuerdo con la norma ISO 179 a 23 °C.

35 La resistencia a fisuras por tensión ambiental (ESCR) se determinó de acuerdo con la norma ASTM D 1693 (2013) siguiendo las condiciones "B", es decir, a una temperatura del baño de 50 °C, usando Igepal CO 630 (nonilfeniléter de polioxietileno ramificado, CAS n.º 68412-54-4, disponible por ejemplo en Sigma-Aldrich Co.) como tensioactivo en forma pura (100 %) o en forma diluida (diluido al 10 % en agua destilada). El material a someter a ensayo se moldeó por compresión en placas del grosor requerido, de las cuales se perforaron 10 muestras de ensayo. Las muestras de ensayo se acondicionaron entre 40 y 96 horas a 23 °C, a continuación se les hizo una muesca, se doblaron y se colocaron en el baño. Para comprobar el aspecto de las fisuras, un robot retiraba las muestras de ensayo del baño una vez a la hora, toma una fotografía de la muestra de ensayo y las volvía a colocar en el baño. Una vez que se habían detectado fisuras en todas las muestras de ensayo, se calculó el tiempo F50, es decir el tiempo tras el que se considera que un 50 % de las muestras de ensayo están "rotas". Los resultados se proporcionan como "F50" en horas.

45 El color se determinó como L*, a* y b* con la norma CIE usando un Gardner Spectro-guide Sphere gloss S de BYK, trabajando de modo de reflectancia en el intervalo de longitud de onda entre 400 nm y 700 nm en etapas de 10 nm con un ángulo de observación de 10° e iluminación de D65. El espectrofotómetro se calibra con un patrón de color blanco y negro. Las mediciones se realizaron en gránulos, con un grosor suficiente para no ser influido por el fondo.

50 El contenido de limoneno en un polímero se puede determinar como sigue a continuación: entre 30 y 60 mg de polímero se colocaron en uno TurboMatrix ATD de PerkinElmer y se mantuvieron a 150 °C durante 15 min dentro de un tubo de vidrio, a partir de que los compuestos volátiles se arrastraron por medio de una corriente de peligro y se condensaron a -30 °C en una trampa. Los compuestos volátiles condensados se retiraron de la trampa calentando a 250 °C durante 10 min. A continuación, los compuestos volátiles se inyectaron en un cromatógrafo de gases con detectores de ionización a la llama (FID). El cromatógrafo de gases estaba equipado con columnas HP-5 o columnas equivalentes usando un 5 % de Ph-Me-siloxano en un grosor de 1 µm. Las columnas tenían una longitud de 60 m, y un diámetro interno de 0,32 mm. El 1-hexeno sirvió como patrón externo.

55

5 El peso molecular M_n (peso molecular medio el número), P_m (peso molecular medio en peso), M_z (peso molecular medio en z) y las distribuciones de peso molecular d (P_m/M_n) y d' (M_z/P_m) se determinaron mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y en particular mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). En resumen, se usó un GPC-IR5 de Polymer Char: se disolvieron 10 mg de una muestra de polietileno a 160 °C en 10 ml de triclorobenceno durante 1 hora. Volumen de inyección: aproximadamente 400 μ l, preparación de la muestra automática y temperatura de inyección: 160 °C. Temperatura de la columna: 145 °C. Temperatura del detector: 160 °C. Se usaron dos columnas, Shodex AT-806MS (Showa Denko) y una columna Styragel HT6E (Waters) con un caudal de 1 ml/min. Detector: detector de infrarrojos (2800-3000 cm^{-1}). Calibración: patrones estrechos de poliestireno (PS) (disponibles en el mercado). El cálculo del peso molecular M_i de cada fracción i de polietileno eluido se basa en la relación de Mark-Houwink ($\log_{10}(M_{PE}) = 0,965909 - \log_{10}(M_{PS}) - 0,28264$) (límite en el extremo del peso molecular bajo en $M_{PE} = 1000$).

Los promedios de peso molecular usados para establecer relaciones de peso/propiedad molecular son el peso molecular medio el número (M_n), medio en peso (P_m) y medio en z (M_z). Estos promedios se definen con las siguientes expresiones y se determinan a partir del calculado M_i :

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

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

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

15 En el presente documento N_i y W_i son el número y el peso, respectivamente, de moléculas que tienen el peso molecular M_i . La tercera representación en cada caso (parte derecha más alejada) define cómo se obtienen estos promedios a partir de los comatogramas de SEC. h_i es la altura (a partir de la medida inicial) de la curva de SEC en la fracción de elución i_{th} y M_i es el peso molecular de las especies que eluyen en este incremento.

20 **Ejemplos**

Las ventajas de las composiciones de polietileno de la invención se muestran en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: selección de la PCR

La Tabla 1 presenta las propiedades de la PCR usada en la composición.

Tabla 1

Forma	Copos
Densidad (g/cm^3)	0,962
MI2 ($\text{g}/10 \text{ min}$)	0,7
HLMI ($\text{g}/10 \text{ min}$)	50
ESCR (100 %) en horas	6
Propiedad de color L^*	64,8
Propiedad de color a^*	-3,5
Propiedad de color b^*	1,08

(continuación)

Forma	Copos
Limoneno (ppm)	21
Mn	16217
Pm	121271
Mz	954203
MWD	7,5

Ejemplo 2: preparación o selección del HDPE virgen

Se produjeron resinas de polietileno producidas con catalizador de Ziegler-Natta bimodal. R1 a R5 son resinas de acuerdo con la invención.

5

Tabla 2

Resina	R1	R2	R3	R4	R5	
Catalizador	ZN	ZN	ZN	ZN	ZN	
Agente de activación	TEAL 50 ppm	TEAL 50 ppm	TEAL 50 ppm	TEAL 50 ppm	TEAL 50 ppm	
Temperatura en Rx1 (°C)	87	87	87	87	90	
Temperatura en Rx2 (°C)	95	95	95	95	95	
Presión en ambos reactores (MPa)	4	4	4	4	4	
Hexeno en Rx1 (alimentación de C6/C2)	0,030	0,038	0,044	0,027	0,026	
Densidad (g/cm ³)	0,959	0,955	0,955	0,959	0,955	
HLMI (g/10 min)	29	16,7	18,5	26	6	
Pm	12457	14354	14169	13258	ND	
Mn	175188	212780	226295	162908	ND	
Mz	1259846	1541904	1777563	914430	ND	
MWD	14,1	14,8	16,0	12,3	ND	
ESCR 10 % (horas)	177	652	> 1087	80	603	
ESCR 100 % (horas)	> 1278	> 1087	> 1087	300	>1000	
Primer reactor						
	Fracción en % en peso	43	43,5	40	48	43
	Densidad (g/cm ³)	0,939	0,932	0,931	0,941	0,934
	HL275 _A (g/10 min)	2	1,2	0,9	3,06	0,28
Segundo reactor						
	Densidad calc. (g/cm ³)	0,974	0,973	0,973	0,976	0,971
	HLMI calc. (g/10 min)	524	301	288	548	146
ND = no determinado						

Rx1 es el primer reactor y Rx2 es el segundo reactor de dos reactores de bucle que funcionan en serie en condiciones de suspensión.

La Tabla 3 presenta las propiedades del HDPE virgen preparado con catalizadores de metalloceno o cromo. Estas resinas se usan como material comparativo. R6 tiene una distribución de peso molecular bimodal. R7 y R8 son monomodales.

5

Tabla 3

resina	R6	R7	R8
Densidad (g/cm ³)	0,953	0,957	0,949
HLMI (g/10 min)	6	22	8
ESCR 10 % (h)	179	32	222
Catalizador	Metalloceno	Cromo	Cromo
Mn	ND	16154	ND
Pm	ND	182207	ND
Mz	ND	2014944	ND
MWD	ND	11,3	12,9
ND = no determinado			

Ejemplo 3: preparación de la composición de polietileno

Se produjeron composiciones de polietileno preparadas a partir de una mezcla de PCR y HDPE virgen. En todos los ejemplos, se usó la misma PCR.

10

Las mezclas se combinaron en un procedimiento clásico de doble extrusión en una extrusora CLEXTAL BC45 con una filtración a 200 µm. La temperatura del tambor usada era 230 °C y la velocidad del tornillo era 50 rpm. La producción variaba entre 8 y 12 kg/h. El diámetro del tambor era de 50 mm y la proporción L/D era 32.

La Tabla 4 presenta las propiedades de la composición de polietileno producida.

15

Tabla 4

	B1	B2	B3	B4	CB1	CB2	CB3	CB4
Resina virgen	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
PCR (% en peso) en mezcla	25	40	40	25	40	40	25	40
Filtración (µm)	200	200	200	200	200	200	200	200
Temperatura del tambor (°C)	230	230	230	230	230	230	230	230
Velocidad del tornillo (rpm)	50	50	50	50	50	50	50	50
Producción (kg/h)	11	10	9,7	9	8,7	8,8	11	8,6
Densidad (g/cm ³)	0,960	0,958	0,959	0,959	0,960	0,958	0,959	0,955
HLMI (g/10 min)	24	22,2	24,7	33	10,6	15	23,4	12,4
ESCR 10 % (h)	57	103	98	ND	168	53	24	62

(continuación)

	B1	B2	B3	B4	CB1	CB2	CB3	CB4
ESCR 100 % (h)	148	717	811	81	1028	190	39	405
Propiedad de color L*	66,6	67,4	68,3	71,6	65,5	61,9	67,4	64,7
Propiedad de color a*	-2,43	-2,74	-3,24	-4,42	-2,47	-2,07	-2,50	-2,27
Propiedad de color b*	0,6	1,12	2,41	4,62	0,79	0,64	1,07	0,44
Limoneno (ppm)**	5	8	8	5	8	8	5	8
**resultados calculados								

5 A partir de los ejemplos, se muestra que el balance de las propiedades deseadas no se obtiene para las composiciones que comprenden HDPE virgen producido a partir de catalizadores de metalloceno o catalizadores de cromo.

10 Con las composiciones producidas a partir de las resinas R2 y R3 se tienen resultados sorprendentemente buenos. De hecho, en las composiciones que comprenden un 40 % en peso de una PCR (que muestra un ESCR inicial de 6 h) se puede obtener un ESCR (100 %) de 700 horas o más. En comparación, las composiciones de la técnica anterior (véase el documento WO2012/139967) mostraban un ESCR (100 %) de 440 horas en composiciones que comprenden un 40 % en peso de una PCR (que muestra un ESCR inicial (100 %) de 60 horas). Las composiciones de la invención tienen la ventaja adicional de presentar una mejora del color y propiedades de olor en comparación con las desveladas en el documento WO2012/139967.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una composición de polietileno que comprende resina reciclada (PCR) que comprende las etapas de:
- 5 - proporcionar una resina reciclada (PCR) de polietileno de alta densidad que tiene una ESCR (100 %) como máximo de 10 horas determinada de acuerdo con la condición B de la norma ASTM D 1693 (2013), una densidad que varía de 0,950 a 0,967 g/cm³ determinada de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C, un HLMI de 40 a 70 g/10 min determinada de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg;
 - 10 - proporcionar una resina de polietileno catalizada con un catalizador de Ziegler-Natta virgen, en el que la resina de polietileno virgen tiene una distribución multimodal y comprende al menos dos fracciones de polietileno A y B, fracción A que tiene un peso molecular mayor y una densidad menor que la fracción B, en la que la fracción A tiene un HL275 de al menos 0,1 g/10 min y como máximo de 4 g/10 min determinado de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg excepto porque se usó un troquel de 2,75 mm de ancho y tiene una densidad de al menos 0,920 g/cm³ y como máximo de 0,942 g/cm³; y la resina de polietileno virgen que tiene un HLMI de 5 a 75 g/10 min determinado de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg, una densidad que varía de 0,945 a 0,960 g/cm³, siendo la densidad determinada de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C;
 - 15 - mezclar la resina reciclada de polietileno de alta densidad con la resina de polietileno virgen para formar una composición de polietileno, en la que dicha composición comprende de un 15 a un 70 % en peso de resina reciclada de polietileno de alta densidad con respecto al peso total de la composición.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la composición de polietileno satisface la relación: % en peso de PCR $\leq 74 - (14,4 \times \text{HL275}_A)$, en la que el % en peso de PCR es la proporción en porcentaje de peso de la resina reciclada de polietileno de alta densidad en la composición con respecto al peso total de la composición y HL275_A es el HL275 de la fracción A de la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen determinado de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg excepto porque se usó un troquel de 2,75 mm de ancho.
- 25 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que la resina reciclada de polietileno de alta densidad tiene un color L* de al menos 60, a* = -10 a 0 y b* = 0 a 10.
- 30 4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3 en el que la resina reciclada de polietileno de alta densidad comprende como máximo 40 ppm, más preferentemente como máximo 25 ppm de limoneno.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que la resina reciclada de polietileno de alta densidad se proporciona en forma de copo o en forma de gránulo, preferentemente en forma de copo.
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que el HDPE bimodal virgen se proporciona en forma de polvo o en forma de gránulo, preferentemente en forma de polvo.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que la resina reciclada de polietileno de alta densidad es un residuo de lácteo, preferentemente botellas de leche.
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que la composición comprende de un 25 a un 40 % en peso de resina reciclada de polietileno de alta densidad con respecto al peso total de la composición.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** adicionalmente **por que** la fracción A de la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen, tiene un índice de fusión HL275 de al menos 0,5 g/10 min, preferentemente al menos 0,8 g/10 min, y como máximo 4 g/10 min, preferentemente como máximo 1,9 g/10 min medido de acuerdo con la condición G de la norma ISO 1133 a una temperatura de 190 °C y bajo una carga de 21,6 kg, excepto porque se usó un troquel de 2,75 mm de ancho.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 **caracterizado** adicionalmente **porque** la fracción A de la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen, tiene una densidad de al menos 0,930 g/cm³ y como máximo de 0,940 g/cm³, más preferentemente como máximo 0,938 g/cm³, medida de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C.
- 50 11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 **caracterizado** adicionalmente **porque** la fracción A está presente en una cantidad que varía de al menos un 40 % a como máximo un 50 % en peso basándose en el peso total de la resina de polietileno virgen; variando preferentemente de un 40 % a un 45 % en peso basándose en el peso total de la resina de polietileno virgen.
12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en el que al menos uno de lo siguiente es cierto:

- las fracciones A y B de la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen se preparan en diferentes reactores, preferentemente cada reactor es un reactor de bucle y/o
- las fracciones A y B de la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen se preparan en al menos 2 reactores que funcionan preferentemente en serie.

- 5 13. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el que la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen se prepara en condiciones de suspensión.
14. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en el que la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen tiene una distribución de peso molecular de al menos 10.
- 10 15. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 en el que la composición de polietileno tiene un HLMI de 20 a 50 g/10 min determinado de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg, y en el que la composición de polietileno satisface la relación

$$HMLI_{comp} = \left(\frac{1 - [PCR]}{HMLI_{vr}} + \frac{[PCR]}{HMLI_{pcr}} \right)^{-1}$$

- 15 en la que $HMLI_{comp}$ es el HLMI de la composición de polietileno, $HMLI_{vr}$ es el HLMI de la resina de polietileno catalizada con catalizador de Ziegler-Natta virgen, $HMLI_{pcr}$ es el HLMI de la resina reciclada de polietileno de alta densidad, $[PCR]$ es la proporción de la resina reciclada de polietileno de alta densidad en la composición de polietileno con respecto al peso total de la composición de modo que $[PCR] = \% \text{ en peso de PCR}/100$, y $\% \text{ en peso de PCR}$ es la proporción en porcentaje de peso de la resina reciclada de polietileno de alta densidad en la composición de polietileno con respecto al peso total de la composición.
- 20 16. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 en el que la composición de polietileno tiene una densidad que varía de 0,957 a 0,962 g/cm³ determinada de acuerdo con la norma ASTM 1505 a una temperatura de 23 °C, un HLMI de 20 a 50 g/10 min determinado de acuerdo con la norma ISO 1133, condición G, a 190 °C y 21,6 kg, y preferentemente uno o más seleccionados entre:
- un color L^* de al menos 60, $a^* = -10$ a 0 y $b^* = 0$ a 10;
 - como máximo 40 ppm, más preferentemente como máximo 25 ppm de limoneno.
- 25 17. Artículo preparado a partir de la composición de polietileno obtenida con el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, el artículo es preferentemente un artículo moldeado por soplado tal como un envase para alimentos, detergentes, lubricantes, productos químicos o agroquímicos.