

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 556**

51 Int. Cl.:

B29B 17/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2012 PCT/EP2012/056279**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2012 WO12139967**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2012 E 12713959 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2697025**

54 Título: **Reciclado de polietileno de alta densidad procedente de residuos domésticos de polímeros**

30 Prioridad:

11.04.2011 EP 11161885

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

22.03.2018

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)**

**Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**DURANEL, LAURENT y
MLINARIC, JEAN-MARIE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 660 556 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

Reciclado de polietileno de alta densidad procedente de residuos domésticos de polímeros

Campo de la invención

5 La presente solicitud se refiere a un procedimiento para reciclar residuo de polietileno de alta densidad procedente de residuos domésticos poliméricos para obtener una mezcla de polietileno que tenga excelentes propiedades mecánicas. La presente solicitud se dirige además a dicha mezcla de polietileno así como a artículos que comprenden dicha mezcla de polietileno.

El problema técnico y la técnica anterior

10 En las últimas décadas los polímeros y, especialmente, las poliolefinas, son de uso una amplia gama de aplicaciones, que van, por ejemplo, desde el envasado de mercancías con una vida útil relativamente corta de varios meses a mercancías duraderas, tales como por ejemplo mobiliario de jardín, juguetes, tuberías de agua o tuberías de gas, con duraciones comprendidas entre unos pocos años a incluso décadas. Se estima que en 2009, aproximadamente el 40 % de la demanda de convertidores de polímero europeos, de un total de 45 millones de toneladas, se utilizaron en aplicaciones de envasado.

15 Un elevado porcentaje de consumo de polímero para aplicaciones de envasado está representado por poliolefinas, principalmente, por polietilenos de diversas densidades y polipropileno. Con respecto a los materiales de envasado tradicionales, tales como por ejemplo vidrio y papel, los envases de poliolefina permiten, por ejemplo, ligereza de peso y una mayor duración de los alimentos.

20 Sin embargo, una de las desventajas de las poliolefinas es que están principalmente basadas en recursos no renovables tales como los combustibles fósiles. Solo recientemente se han realizado esfuerzos para producir poliolefinas basadas en recursos renovables, tal como material vegetal.

El documento EP 0561187 desvela un recipiente moldeado por soplado de polietileno de alta densidad y polietileno lineal de baja densidad reciclados.

25 El documento WO 2006/027227 desvela un artículo moldeado por inyección que comprende un HDPE.

El documento US 5143308 desvela un aparato y procedimiento para reciclar recipientes de plástico después de su uso.

El documento GB 1179117 reivindica un procedimiento para fabricar un material de plástico.

30 Edward Kosior, Nextek Limited, "Closed Loop Recycling in Plastics Packaging", Pro2Pac, Londres, 16 de marzo de 2009, XP002657370, recuperado de Internet el 23 de agosto de 2011 en: URL:http://www.pro2pac.co.uk/files/1603091616h00_closed_loop_recycling.pdf, presenta ensayos de reciclado de HDPE a gran escala.

SABIC, "The success of HDPE in milk packaging", 31 de diciembre de 2008, páginas 1-2, XP002657371, recuperado de Internet el 23 de agosto de 2011 en: URL:<http://plastics.sabic.eu/cases/en/messageinabottle.htm>,

35 desvela botellas multicapa con una capa intermedia de color negro para bloquear la transmisión de la luz. M. Huber y R. Franz: "Studies on Contamination of Post Consumer Plastic from Controlled Resources for Recycling into Food Packaging Applications", Deutsche Lebensmittel Rundschau, 1997, páginas 328-330, presenta los resultados de estudios sobre el contenido de contaminantes de polímeros residuales procedentes de envases de alimentos.

Monika Huber y Roland Franz: "Identification of Migratable Substances in Recycled High Density Polyethylene Collected from Household Waste", Journal of High Resolution Chromatography, Vol.20, n.º 8, agosto de 1997, páginas 427-430, identifican sustancias que pueden migrar aisladas de HDPE recogido de residuos domésticos.

40 Sin embargo, independientemente de si las poliolefinas se producen a partir de recursos renovables o no renovables, su producción sigue necesitando energía y, en el caso de recursos renovables, las superficies agrícolas necesarias para cultivar la biomasa necesaria.

45 De este modo, el reciclado de polímeros seguirá siendo de interés. Muchos países han implantado sistemas de reciclado, en los que los residuos domésticos de polímeros, que también se pueden denominar como "residuos poliméricos posteriores al consumo", que comprenden una amplia gama de diferentes tipos de polímeros (por ejemplo, polietilenos de diversas densidades, polipropilenos, poliestirenos y poli(tereftalato de etileno) se recogen. Por consiguiente, dichos residuos domésticos de polímeros son bastante poco homogéneos respecto a la composición, y deben clasificarse por el tipo de polímero para poder reutilizarlos.

50 Desafortunadamente, Incluso después de clasificar por tipo de polímero, apenas es posible reutilizar el polímero reciclado en la misma aplicación, o en una muy similar, permitiendo de esta forma un reciclado completo del producto.

De este modo, existe la necesidad en la industria de una mejor valorización de residuos de polímero.

Es por tanto un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para reciclar residuos de polietileno de alta densidad.

55 Es también un objeto de la presente invención proporcionar acceso a un procedimiento para reciclar residuos de polietileno de alta densidad, de tal forma que se pueda reciclar tanta cantidad del residuo de polietileno de alta densidad como sea posible, y devolverlo al ciclo del producto.

Además, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento que permita que el residuo de polietileno de alta densidad vuelva a aplicaciones de alto valor, más preferentemente, a la misma aplicación en la que el polietileno de alta densidad se ha utilizado antes de convertirse en un residuo.

5 De manera adicional, es un objeto de la presente invención que el residuo de polietileno de alta densidad se recicle para obtener artículos conformados, que tengan prácticamente las mismas propiedades mecánicas que los artículos originales de los que se ha originado el residuo de polietileno de alta densidad.

Adicionalmente, es un objeto de la presente invención que el polietileno de alta densidad reciclado recuperado de los residuos domésticos de polímeros se pueda utilizar en aplicaciones que requieran buenas propiedades ESCR, preferentemente en aplicaciones que requieran un tiempo F50 de al menos 100 horas, más preferentemente en
10 aplicaciones que requieran un tiempo F50 de al menos 150 horas.

Breve descripción de la invención

Los presentes inventores citados han descubierto ahora sorprendentemente que los objetos anteriores se pueden conseguir tanto individualmente como en cualquier combinación, recuperando un componente específico bien definido de los residuos domésticos de polímeros y combinándolo con un polietileno virgen específico.

15 De este modo, la presente solicitud proporciona un procedimiento para reciclar polietileno de alta densidad procedente de residuos domésticos de polímeros, de acuerdo con la reivindicación 1.

Además, la presente solicitud proporciona una mezcla de polietileno que comprende de 10% en peso a 90% en peso de polietileno de alta densidad reciclado y de 90% en peso a 10% en peso de un polietileno virgen que tiene una distribución de pesos moleculares multimodal o amplia, con porcentajes en peso relativos al peso total de la mezcla
20 de polietileno de acuerdo con la reivindicación 9. Adicionalmente, la presente solicitud proporciona artículos que comprenden la composición de polietileno anterior.

Descripción detallada de la invención

El término "polietileno" se usa para denotar 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.

25 El término "polietileno de alta densidad", que se puede abreviar como "HDPE", se utiliza de forma general para denotar polietilenos que tienen una densidad de al menos 940 g/cm³. Esta definición general, sin embargo, no excluye que, en la presente solicitud, un polietileno de alta densidad pueda estar definido por una densidad diferente a la indicada en la anterior definición general.

30 La expresión "residuos domésticos de polímeros", es decir, residuos poliméricos posteriores al consumo, se utiliza para denotar el residuo de polímero que se recoge de domicilios particulares, comprendiendo dichos residuos domésticos de polímeros diferentes al polietileno, residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad, y residuos de envases de productos lácteos. Más particularmente, la expresión "residuos domésticos de polímeros" se refiere a residuos de envases domésticos o residuos de envases de domicilios.

35 La expresión "residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad" se utiliza para denotar el componente de los residuos domésticos de polímeros que consiste en envases de detergente hechos de polietileno de alta densidad.

40 La expresión "envases de detergente de polietileno de alta densidad" se utiliza para denotar los envases de detergente que comprenden polietileno de alta densidad en una cantidad que es preferentemente al menos un 80% en peso, con respecto al peso total de dicho envase de detergente de polietileno de alta densidad. Los ejemplos de envases de detergente de polietileno de alta densidad son envases de productos de higiene personal y productos de limpieza doméstica. Los ejemplos no limitantes de productos de higiene personal son champús, geles de ducha, geles de baño, y similares. Los ejemplos no limitantes de productos de limpieza doméstica son geles limpiadores líquidos, lavavajillas, suavizantes de tejidos, blanqueadores, y similares.

45 La expresión "envases de productos lácteos de polietileno de alta densidad" se utiliza para denotar el componente de los residuos domésticos de polímeros que consiste en envases de productos lácteos hechos de polietileno de alta densidad.

50 La expresión "envases de productos lácteos de polietileno de alta densidad" se utiliza para denotar los envases de productos lácteos que comprenden polietileno de alta densidad en una cantidad que es preferentemente al menos un 80% en peso, con respecto al peso total del envase de productos lácteos de polietileno de alta densidad. Dichos envases de productos lácteos de polietileno de alta densidad se ilustran por las botellas de leche multicapa, más preferentemente, por botellas de leche de tres capas, que comprenden una capa interna de color negro.

La expresión "polietileno virgen" se utiliza para denotar un polietileno obtenido directamente de una planta de polimerización de etileno. Se entiende que la expresión "obtenido directamente" incluye que el polietileno puede someterse opcionalmente a una etapa de aglomeración o a una etapa de aditivación etapa o ambas.

El término "polímero termoplástico" se utiliza para denotar polímeros que se reblandecen, se vuelven líquidos, y se pueden conformar por encima de una determinada temperatura específica del polímero y que posteriormente se vuelve a solidificar. Los ejemplos de polímeros termoplásticos son polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, policarbonatos y poliésteres.

- 5 En la presente solicitud, los índices de fundido se proporcionan como "índice de fundido a carga alta", determinados según la norma ISO 1133, condición G, a 190°C y 21,6 kg.

En términos generales, el procedimiento para reciclar residuo de polietileno de alta densidad procedente de residuos domésticos de polímeros comprende las etapas de

- 10 (a) recoger los residuos domésticos de polímeros;
(b) procesar los residuos domésticos de polímeros; y
(c) producir una mezcla de polietileno.

Preferentemente, el procedimiento de la presente invención comprende además la etapa de

- (d) moldear la mezcla de polietileno para obtener artículos moldeados.

- 15 Para el procedimiento de la presente invención, es esencial que los residuos domésticos de polímeros no incluyan residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad de color negro. Además, los residuos domésticos de polímeros pueden comprender uno o más componentes seleccionados entre el grupo que consiste en polímeros diferentes al polietileno, residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que comprenden un componente de color negro y residuos de envases de productos lácteos.

PROCESAMIENTO DE LOS RESIDUOS DOMÉSTICOS DE POLÍMEROS

- 20 Tras su recogida, los residuos domésticos de polímeros deben procesarse. El procesamiento de los residuos domésticos comprende las etapas de

- (b-1) recuperar los residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro entre los residuos domésticos de polímeros separando dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro de los restantes residuos domésticos de polímeros,
25 (b-2) limpieza, y
(b-3) trituración,

para obtener escamas de polietileno de alta densidad reciclado, en el que las etapas (b-1), (b-2) y (b-3) pueden estar en cualquier orden.

- 30 Las etapas (b-1), (b-2) y (b-3) se pueden realizar en cualquier orden. Por tanto, se pueden realizar en el orden (b-1), (b-2) y (b-3); o en el orden (b-1), (b-3) y (b-2); o en el orden (b-2), (b-1) y (b-3); o en el orden (b-2), (b-3) y (b-1); o en el orden (b-3), (b-1) y (b-2); o en el orden (b-3), (b-2) y (b-1). Preferentemente, la etapa (b-1) se realiza en primer lugar, seguido de las etapas (b-2) y (b-3) en cualquier orden. De este modo, los órdenes preferidos son (b-1), (b-2) y (b-3) así como (b-1), (b-3) y (b-2).

- 35 Si las etapas se realizan en el orden (b-1), (b-2) y (b-3), el procesamiento de los residuos domésticos comprende las etapas de:

- (b-1) recuperar los residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro mediante separación del resto de residuos domésticos de polímeros,
(b-2) limpiar dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro para obtener residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro limpios, y
40 (b-3) triturar dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro limpios para obtener escamas de polietileno de alta densidad reciclado.

Si las etapas se realizan en el orden (b-1), (b-3) y (b-2), el procesamiento de los residuos domésticos comprende las etapas de:

- 45 (b-1) recuperar los residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro mediante separación del resto de residuos domésticos de polímeros,
(b-3) triturar dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro para obtener escamas de residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro, y
50 (b-2) limpiar dichos copos de residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro para obtener copos de polietileno de alta densidad reciclado.

Si las etapas se realizan en el orden (b-2), (b-1) y (b-3), el procesamiento de los residuos domésticos comprende las etapas de:

- (b-2) limpiar los residuos domésticos de polímeros para obtener residuos domésticos de polímeros limpios,
(b-1) recuperar residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro limpios por separación del resto de residuos domésticos de polímeros limpios, y
5 (b-3) triturar dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro limpios para obtener escamas de polietileno de alta densidad reciclado.

Si las etapas se realizan en el orden (b-2), (b-3) y (b-1), el procesamiento de los residuos domésticos comprende las etapas de:

- (b-2) limpiar los residuos domésticos de polímeros para obtener residuos domésticos de polímeros limpios,
10 (b-3) triturar dichos residuos domésticos de polímeros limpios para formar copos de residuos domésticos de polímeros limpios, y
(b-1) recuperar las escamas de residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro limpios por separación del resto de los residuos domésticos de polímeros limpios para obtener escamas de polietileno de alta densidad reciclado.

Si las etapas se realizan en el orden (b-3), (b-1) y (b-2), el procesamiento de los residuos domésticos comprende las etapas de:

- (b-3) triturar los residuos domésticos de polímeros para formar escamas de residuos domésticos de polímeros,
(b-1) recuperar las escamas de residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro por separación de las escamas del resto de los residuos domésticos de polímeros, y
20 (b-2) limpiar los copos de residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro para escamas de polietileno de alta densidad reciclado.

Si las etapas se realizan en el orden (b-3), (b-2) y (b-1), el procesamiento de los residuos domésticos comprende las etapas de:

- (b-3) triturar los residuos domésticos de polímeros para formar escamas de residuos domésticos de polímeros,
25 (b-2) limpiar las escamas de residuos domésticos de polímeros para obtener escamas de residuos domésticos de polímeros limpios, y
(b-1) recuperar copos limpios de residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro de los como del resto de residuos domésticos de polímeros limpios para obtener escamas de polietileno de alta densidad reciclado.

La separación de los residuos domésticos de polímeros en fracciones de polímeros "puros", es decir, de fracciones que tienen un solo tipo de cada polímero, tal como por ejemplo una fracción de polietileno, una fracción de polipropileno, etc., se puede llevar a cabo por cualquier procedimiento generalmente utilizado en la industria. Un ejemplo de dicho procedimiento es el análisis de infrarrojo cercano (NIR), en el que los respectivos polímeros se identifican por su huella en el NIR.

Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que, para los residuos de polietileno de alta densidad, la presencia o ausencia de componentes de color negro se puede usar como un indicador de las propiedades de resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR). Cuando se analizan los componentes de los residuos domésticos de polímeros, los presentes inventores han observado que, cuando los componentes de residuo de polietileno de alta densidad de color negro están principalmente presentes en el residuo, las propiedades ESCR son muy bajas o inexistentes. Por otra parte, se ha descubierto que la ausencia de componentes de color negro indica mejores propiedades ESCR. De este modo, la exclusión de los componentes de color negro se usa, de hecho para recuperar de los residuos domésticos de polímeros un polietileno de alta densidad que tiene al menos algunas propiedades ESCR.

La separación según el color se conoce como separación cromática. En este caso, la separación se llevó a cabo usando la presencia o ausencia de componentes de color negro.

45 Los correspondientes sistemas de separación para residuos poliméricos están comercialmente disponibles, por ejemplo de Buhler Sortex Ltd., de S+S Separation and Sorting Technology GmbH, de TITECH, o de Pellenc selective technologies. Dichos sistemas se pueden utilizar para la selección de residuos domésticos de polímeros según se recogen, pero también para las escamas después de triturar los residuos domésticos de polímeros.

Preferentemente, en la etapa (b-1) los residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro (o las respectivas escamas) se recuperan mediante separación de los residuos de envases de productos lácteos de polietileno de alta densidad (o las respectivas escamas) identificando dichos residuos de envases de productos lácteos de polietileno de alta densidad mediante la presencia de un componente de color negro. Incluso más preferentemente, en la etapa (b-1) los residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro (o las respectivas escamas) se recupera mediante separación de los residuos de envases de productos lácteos de polietileno de alta densidad (o las respectivas escamas) identificando dichos residuos de envases de productos lácteos de alta densidad mediante la presencia de un componente de color negro, en el que la presencia del componente de color negro se detecta mediante análisis por infrarrojo o análisis óptico.

Por consiguiente, se ha descubierto que los productos resultantes tienen buenas propiedades si dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro, y en consecuencia, el polietileno de alta densidad reciclado, comprende como máximo un 10 % en peso de polipropileno y como máximo un 5% en peso de componentes de color negro, con respecto al peso total de dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro. Preferentemente, dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro, y en consecuencia, el polietileno de alta densidad reciclado, comprende como máximo un 8% en peso, lo más preferido como máximo un 6% en peso de polipropileno, con respecto al peso total de dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro. Preferentemente, dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro, y en consecuencia, el polietileno de alta densidad reciclado, comprende como máximo un 4% en peso, lo más preferido como máximo un 3% en peso de componentes de color negro, con respecto al peso total de dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro.

Preferentemente, dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro, y en consecuencia, el polietileno de alta densidad reciclado, tiene una densidad de al menos $0,950 \text{ g/cm}^3$, más preferentemente de al menos $0,952 \text{ g/cm}^3$, incluso más preferentemente de al menos $0,954 \text{ g/cm}^3$ y del modo más preferido de al menos $0,956 \text{ g/cm}^3$. Preferentemente, dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro, y en consecuencia, el polietileno de alta densidad reciclado, tiene una densidad de como máximo $0,970 \text{ g/cm}^3$, más preferentemente como máximo $0,968 \text{ g/cm}^3$, incluso más preferentemente como máximo $0,966 \text{ g/cm}^3$, aún más preferentemente como máximo $0,964 \text{ g/cm}^3$, y lo más preferido de como máximo $0,962 \text{ g/cm}^3$. El procedimiento para medir la densidad se proporciona en los procedimientos de ensayo.

Preferentemente, dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro, y en consecuencia, el polietileno de alta densidad reciclado, como un HLMI ("índice en estado fundido a carga alta") de al menos 15 dg/min, más preferentemente de al menos 20 dg/min, incluso más preferentemente de al menos 25 dg/min, incluso aún más preferentemente al menos 28 dg/min, y lo más preferido de al menos 30 dg/min. Preferentemente, dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro, y en consecuencia, el polietileno de alta densidad reciclado, tiene un HLMI de como máximo 50 dg/min, más preferentemente de como máximo de 45 dg/min, incluso más preferentemente de como máximo 40 dg/min, y lo más preferido de como máximo 38 dg/min. Dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro, y en consecuencia, el polietileno de alta densidad reciclado, tiene las coordenadas L^* , a^* y b^* según el espacio de color CIE 1976. El valor de L^* es al menos 47, preferentemente al menos 48, más preferentemente al menos 49 y más preferentemente al menos 50. El valor de a^* es como máximo -2,50, preferentemente como máximo -2,75, más preferentemente como máximo -3,00, y más preferentemente como máximo -3,25.

El valor de b^* es preferentemente al menos -1,50, preferentemente al menos -1,30, más preferentemente al menos -1,20, aún más preferentemente al menos -1,10, y lo más preferido al menos -1,00 nm. L^* , a^* y b^* se determina como se indica en los procedimientos de ensayo usando placas de moldeo por inyección.

Dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro, y en consecuencia, el polietileno de alta densidad reciclado, comprenden al menos 50 ppm, más preferentemente al menos 80 ppm, y lo más preferido al menos 90 ppm de limoneno (1-metil-4-(1-metiletienil)-ciclohexeno, N.º CAS 5989:-27-5). El contenido de limoneno en los residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro se puede determinar como se indica en los procedimientos de ensayo.

La limpieza se realiza en un baño de líquido. El líquido es agua. La etapa de limpieza se utiliza para eliminar componentes indeseados en los residuos domésticos de polímeros. Por ejemplo, el residuo de polietileno y polipropileno generalmente flotará sobre el agua, mientras que los componentes tales como metales se hundirán.

PRODUCIR UNA MEZCLA DE POLIETILENO

El procedimiento para reciclar el polietileno de alta densidad de los residuos domésticos de polímeros también comprende la etapa de producir una mezcla de polietileno. Dicha mezcla de polietileno comprende polietileno de alta densidad reciclado y polietileno virgen, habiéndose obtenido dicho polietileno de alta densidad reciclado en la etapa de procesamiento de los residuos domésticos de polímeros anterior.

Dicha mezcla de polietileno se caracteriza preferentemente por tener buenas propiedades ESCR, es decir, por tener un tiempo F50 de al menos 100 horas, más preferentemente de al menos 150 horas y más preferentemente de al menos 200 horas, determinándose el tiempo F50 como se describe en los procedimientos de ensayo.

La mezcla de polietileno se puede producir por procedimientos de combinación habituales, tales como, por ejemplo, mezclado en seco de los componentes de la mezcla de polietileno y el posterior fundido-extrusión de los componentes mezclado. Como alternativa, la mezcla de polietileno se puede producir alimentando uno de los componentes a una extrusora, en el que el otro componente se somete a fundido-extrusión. Para mejorar la homogeneidad de la mezcla de polietileno, sin embargo, se prefiere primero mezclar y después fundir-extruir en un extrusor de alta cizalla, tal como por ejemplo una extrusor de doble husillo.

La mezcla de polietileno comprende al menos un 10% en peso, más preferentemente al menos un 20% en peso, incluso más preferentemente al menos un 30% en peso, y lo más preferido al menos un 40% en peso de dicho polietileno de alta densidad reciclado, con respecto al peso total de la mezcla de polietileno. La mezcla de polietileno comprende como máximo un 90% en peso, más preferentemente como máximo un 80% en peso, incluso más preferentemente como máximo un 70% en peso, y lo más preferido como máximo un 60% en peso de dicho polietileno de alta densidad reciclado, con respecto al peso total de la mezcla de polietileno.

La mezcla de polietileno comprende como máximo un 90% en peso, más preferentemente como máximo un 80% en peso, incluso más preferentemente como máximo un 70% en peso, y lo más preferido como máximo un 60% en peso de polietileno virgen, con respecto al peso total de la mezcla de polietileno. La mezcla de polietileno comprende al menos un 10% en peso, más preferentemente al menos un 20% en peso, incluso más preferentemente al menos un 30% en peso, y lo más preferido al menos un 40% en peso de polietileno virgen, con respecto al peso total de la mezcla de polietileno.

Pero al mismo tiempo, además de cualquier otro polímero termoplástico incluido en el polietileno de alta densidad reciclado, la mezcla de polietileno puede comprender otros polímeros termoplásticos en menor cantidad, tal como por ejemplo, un máximo del 10% en peso, lo más preferido como máximo el 5% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de polietileno, sin embargo se prefiere que la mezcla de polietileno consiste en polietileno de alta densidad reciclado y polietileno virgen.

Independientemente del número de componentes incluidos en la mezcla de polietileno, es evidente que sus porcentajes relativos en peso totalizan un 100% en peso.

Ambos, tanto el polietileno de alta densidad reciclado como el polietileno virgen pueden comprender aditivos, tales como a modo de ejemplo, antioxidantes, estabilizantes de la luz, neutralizadores de ácido, lubricantes, aditivos antiestáticos, agentes nucleantes, y colorantes. Se puede encontrar una revisión de dichos aditivos en *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5ª edición, 2001, Hanser Publishers.

El polietileno virgen tiene una distribución de peso molecular multimodal o amplia. Preferentemente, tiene una distribución de pesos moleculares bimodal o amplia. Preferentemente, el polietileno virgen usado en el presente documento tiene una distribución de peso molecular, definida como M_w/M_n , es decir, el cociente entre el peso molecular promedio en peso M_w y el peso molecular promedio en número M_n , de al menos 10, más preferentemente de al menos 11, y lo más preferido de al menos 12. Los pesos moleculares se pueden determinar mediante cromatografía de exclusión molecular (SEC), también denominada frecuentemente como cromatografía de permeación en gel (GPC), como se indica en los procedimientos de ensayo.

Preferentemente, el polietileno virgen se caracteriza por una densidad de al menos $0,940 \text{ g/cm}^3$, más preferentemente de al menos $0,942$, incluso más preferentemente de al menos $0,944 \text{ g/cm}^3$, incluso aún más preferentemente de al menos $0,946 \text{ g/cm}^3$, y lo más preferido de al menos $0,948 \text{ g/cm}^3$. Preferentemente, el polietileno virgen se caracteriza por una densidad de como máximo $0,980 \text{ g/cm}^3$, más preferentemente como máximo $0,970 \text{ g/cm}^3$ o $0,965 \text{ g/cm}^3$, incluso más preferentemente como máximo $0,960 \text{ g/cm}^3$ o $0,959 \text{ g/cm}^3$, aún más preferentemente como máximo $0,958 \text{ g/cm}^3$, y lo más preferido de como máximo $0,957 \text{ g/cm}^3$. La densidad se mide como se indica en los procedimientos de ensayo.

Preferentemente, el índice en estado fundido del polietileno virgen está comprendido en el intervalo de 1 dg/min a 40 dg/min. El índice en estado fundido del polietileno virgen se puede seleccionar para que sea adecuada para la aplicación buscada de los artículos que comprenden la mezcla de polietileno como se define en la presente solicitud.

Si los artículos están previstos para su uso en envases de consumo, el índice en estado fundido del polietileno virgen es preferentemente al menos 15 dg/min, más preferentemente al menos 17 dg/min, incluso más preferentemente al menos 19 dg/min, incluso aún más preferentemente al menos 21 dg/min, y lo más preferido al menos 23 dg/min; el índice en estado fundido del polietileno virgen es preferentemente como máximo 40 dg/min, más preferentemente como máximo 38 dg/min o 36 dg/min, incluso más preferentemente como máximo 34 dg/min, aún más preferentemente como máximo 32 dg/min, y lo más preferible como máximo 30 dg/min.

Si los artículos están previstos para su uso en envases industriales, el índice en estado fundido del polietileno virgen es preferentemente al menos 1 dg/min, más preferentemente al menos 2 dg/min, incluso más preferentemente al menos 3 dg/min, incluso aún más preferentemente al menos 4 dg/min, y lo más preferido al menos 5 dg/min; el índice en estado fundido del polietileno virgen es preferentemente como máximo 15 o 14 dg/min, más preferentemente como máximo 13 dg/min, incluso más preferentemente como máximo 12 dg/min, aún más preferentemente como máximo 12 dg/min, y lo más preferible como máximo 10 dg/min.

Si el polietileno virgen tiene una distribución de peso molecular multimodal, o una distribución de peso molecular bimodal, está producido con un catalizador de polimerización de Ziegler. Los catalizadores de polimerización de Ziegler son catalizadores de coordinación de metal de transición, específicamente, catalizadores de polimerización que contienen haluro de titanio, preferentemente activado con un compuesto de aluminio, más preferentemente con alquilaluminios; estos son bien conocidos de la persona experta y, por ejemplo, se desvelan con más detalle en las páginas 384 a 388 de la *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Volumen 2, John Wiley & Sons, Inc.

Hoboken, Nueva Jersey, EE. UU., 2003.

5 Para producir un polietileno multimodal con un catalizador de polimerización de Ziegler, la polimerización se lleva a cabo en al menos dos etapas de polimerización, dando como resultado cada etapa en la producción de un polietileno con un índice en estado fundido diferente. Para controlar el índice en estado fundido del polietileno, se controla la concentración de hidrógeno en cada una de las al menos dos etapas de polimerización. Para la producción de un polietileno bimodal con un catalizador de polimerización de Ziegler, la polimerización se lleva a cabo en dos etapas de polimerización, difiriendo las dos etapas en lo que respecta a la correspondiente concentración de hidrógeno.

10 Si el polietileno virgen tiene una distribución de pesos moleculares amplia, se produce preferentemente en presencia de un óxido de cromo soportado que contiene catalizador de polimerización. Dichos catalizadores son bien conocidos de los expertos en la materia y, por ejemplo, se desvelan con más detalla en las páginas 384 a 388 de la Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volumen 2, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, Nueva Jersey, EE. UU., 2003.

15 La producción del polietileno virgen se lleva a cabo de acuerdo con procedimientos de polimerización conocidos mediante la polimerización del etileno y uno o más comonómeros. Se prefiere que el uno o más de los comonómeros opcionales son alfa-olefinas, más preferentemente alfa-olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono. Es más preferido que el uno o más de los comonómeros opcionales se seleccionan del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. Es incluso más preferido que el uno o más de los comonómeros opcionales se seleccionan del grupo que consiste en 1-buteno y 1-hexeno. Es incluso más preferido que haya un solo comonómero, que es uno de 1-buteno o 1-hexeno. Es más preferido que haya un comonómero, que sea 1-hexeno.

20 La polimerización de etileno y uno o más comonómeros puede llevarse a cabo en uno o más reactores de suspensión con recirculación o en uno o más reactores en fase gaseosa o en una combinación de uno o más reactores de suspensión con recirculación y uno o más reactores en fase gaseosa usando condiciones de polimerización normalizadas.

MOLDEAR LA MEZCLA DE POLIETILENO PARA OBTENER ARTÍCULOS MOLDEADOS

25 Preferentemente, el presente procedimiento para reciclar el polietileno de alta densidad de los residuos domésticos de polímeros también comprende la etapa de moldear la mezcla de polietileno para obtener artículos moldeados. Preferentemente, la presente mezcla de polietileno se moldea por extrusión o se moldeo por extrusión-soplado. Lo más preferentemente, la presente mezcla de polietileno se moldea por moldeo por extrusión-soplado. El moldeo por extrusión y moldeo por extrusión-soplado es bien conocida del experto en la materia, y no requiere explicarse más detalladamente.

30 La presente solicitud también proporciona artículos que comprenden la mezcla de polietileno como se ha definido anteriormente. Los ejemplos de artículos preparados por extrusión son láminas, película, tubería y perfil. Los ejemplos de artículos moldeados por extrusión-soplado son envases para detergentes y sustancias químicas, botellas, recipientes, garrafas, bidones, depósitos de gasolina y diésel, depósitos de almacenamiento y transporte, recipientes a granel intermedios (IBC). Los presentes artículos moldeados por extrusión y soplado se pueden usar en envases industriales o envases para consumo. Por tanto, su volumen puede estar comprendido de unos pocos mililitros, tal como por ejemplo de 10 ml, a 1000 l.

Procedimientos de ensayo

40 El índice en estado fundido de polietileno y composiciones de polietileno se determina según la norma ISO 1133, condición G, a 190°C y 21,6 kg. Medido en estas condiciones, el índice en estado fundido frecuentemente se denomina como "índice en estado fundido a carga alta", abreviado como "HLMI".

La densidad se determinó según la norma ISO 1183 a 23°C.

45 La resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR) se determinó según la norma ASTM D 1693 (2008) según las condiciones "B", es decir, un baño a temperatura de 50°C, usando el tensioactivo Igepal CO 630 (nonilfenil éter ramificado polioxietilenado, n.º CAS 68412-54-4, disponible, por ejemplo de Sigma-Aldrich Co.) en forma pura (100 %). El material a ensayar se moldeó por compresión en forma de placas del espesor requerido, de los que se perforaron 10 probetas. Las probetas se acondicionaron entre 40 horas y 96 a 23°C, y después se practicó una entalla, se flexaron y se introdujeron en el baño. Para verificar la aparición de grietas, un robot extrajo las probetas del baño una vez cada hora, tomó una imagen de la probeta y la volvió a introducir en el baño. Una vez que se han detectado grietas en todas las probetas, se calculó el tiempo F50, es decir, el tiempo después del cual el 50 % de las probetas se consideran "rotas". Los resultados se proporcionan como "F50" en horas.

55 El color se determinó como L*, a* y b* según la norma CIE de acuerdo con la norma ASTM E 313 usando un Gardner Spectrophotometer TCS II, funcionando bien en modo reflectancia o modo de transmisión en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 380 nm y 720 nm en etapas de 10 nm con un ángulo de observación de 2°. El espectrofotómetro se calibrado con un blanco y negro normalizado. Las mediciones se realizaron en placas moldeadas por inyección.

El contenido de limoneno en un polímero se puede determinar de la siguiente forma: Entre 30 y 60 mg de polímero se introdujeron en un Perkin Elmer TurboMatrix ATD y se mantuvieron a 150°C durante 15 min dentro de un tubo de vidrio, del que se eliminaron los compuestos volátiles por arrastre mediante una corriente de helio y se condensaron a -30°C en una trampa. Los compuestos volátiles condensados se eliminaron de la trampa calentando hasta 250°C durante 10 min. Los compuestos volátiles se inyectaron a continuación en un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (FID). El cromatógrafo de gases estaba provisto de columnas HP-5 o equivalentes usando Ph-Me-siloxano al 5% con un espesor de 1 µm. Las columnas tenían una longitud de 60 m y un diámetro interno de 0,32 mm. 1-hexeno sirvió como patrón externo.

Los pesos moleculares se determinaron mediante cromatografía de exclusión molecular (SEC) a temperatura elevada (145 °C). Se disuelven 10 mg de muestra de polietileno a 160 °C en 10 ml de triclorobenceno (calidad técnica) durante 1 hora. Las condiciones analíticas para el GPCV 2000 de WATERS son:

- Volumen de inyección: +/- 400 µl
- Preparación automática de muestra y temperatura del inyector: 160 °C
- Temperatura de columna: 145°C
- Temperatura del detector: 160 °C
- Ajuste de columna: 2 Shodex AT-806MS y 1 Styragel HT6E
- Caudal: 1 ml/min
- Detector: Detector de infrarrojos (2800-3000 cm⁻¹)
- Calibración: Patrones de poliestireno estrechos (comercialmente disponibles)
- Cálculo para el polietileno: Basándose en la relación de Mark-Houwink ($\log_{10}(M_{PE}) = 0,965909 \cdot \log_{10}(M_{PS}) - 0,28264$); corte en el extremo de peso molecular bajo a $M_{PE} = 1000$.

Posteriormente se calcula la distribución de peso molecular (MWD) como M_w/M_n .

Ejemplos

Las ventajas del presente procedimiento se ilustran en los siguientes ejemplos utilizando una muestra representativa de residuos domésticos de polímeros recogidos en Francia.

Ejemplo 1 - Procesamiento de los residuos domésticos de polímeros

Los artículos poliméricos domésticos residuales fabricados de polímeros diferentes a polietileno se eliminaron ampliamente usando una combinación de análisis mediante NIR y selección por color, en el que los artículos de polietileno que comprenden un componente de color negro, tales como por ejemplo, botellas de leche de tres capas, se eliminaron. Los residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro resultante se sometió a una etapa de limpieza en un baño de agua, en el que otros componentes residuales tales como metales, se podrían eliminar debido a diferencias de densidad, para proporcionar residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro limpios, que finalmente se sometieron a una etapa de trituración para obtener escamas de polietileno de alta densidad reciclado. El polietileno de alta densidad reciclado, denotado "rPE-1", se analizó. El rPE-1 contenía un 5-6% en peso de polipropileno y aproximadamente un 1% en peso de componentes de color negro, determinado mediante clasificación manual de una muestra aleatoria tomada de las escamas del polietileno de alta densidad reciclado. En la Tabla I se proporcionan otras propiedades de rPE-1.

Ejemplo 2 (comparativo)

Para comparar, se preparó un polietileno de alta densidad reciclado rPE-2 como en el ejemplo 1 salvo que los artículos de polietileno que comprenden componentes de color negro, tales como por ejemplo, botellas de leche de tres capas, no se eliminaron. El resultante rPE-2 resultante contenía un 5-6% en peso de polipropileno y aproximadamente un 15% en peso de componentes de color negro, estimado según la presencia de artículos de polietileno que comprenden un componente de color negro. En la Tabla I se proporcionan otras propiedades de rPE-2.

Tabla I

	Unidad	rPE-1	rPE-2
HLMl	dg/min	34	43
Densidad	g/cm ³	0,959	0,9696
Color			
L*		53,13	44,4
a*		-5,34	-0,77

(continuación)

	Unidad	rPE-1	rPE-2
b*		0,30	-2,21
Limoneno	ppm	103	no medido

Ejemplo 3 - Mezclas de polietileno

5 rPE-1 y rPE-2 obtenidos en los Ejemplos 1 y 2 se combinaron en seco con un polietileno virgen bimodal (densidad de 0,959 g/cm³; HLMI de aproximadamente 26 dg/min; M_w/M_n de 13.5; producido con un catalizador de polimerización de Ziegler en una planta de polimerización de etileno comercial que comprende dos reactores en suspensión con recirculación) y se aglomeraron en un extrusor de tornillo doble para obtener las correspondientes mezclas de polietileno aglomerado, cuyas propiedades ESCR se proporcionan en la Tabla II.

Tabla II

Referencia	rPE-1	rPE-2	PE virgen	ESCR - F50
	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[h]
1a	100	0	0	60
1b	80	0	20	86
1c	60	0	40	110
1d	50	0	50	317
1e	40	0	60	440
1f	20	0	80	> 670 *)
2a	0	100	0	22
2b	0	80	20	42
2c	0	60	40	90
2d	0	50	50	150
2e	0	40	60	216
2f	0	20	80	630

*) El ensayo no se ha completado aún.

10 La comparación de las propiedades ESCR de las mezclas de polietileno con las referencias 1a a 1f se compararon con las mezclas de polietileno comparativas 2a a 2f muestra claramente la selección de una fracción específica de los residuos domésticos de polímeros, concretamente, los residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro, da como resultado propiedades significativamente mejoradas. Especialmente en combinación con un polietileno de alta densidad Ziegler bimodal específicamente seleccionado, las propiedades ESCR son tales que satisfacen los requisitos del polietileno virgen en las aplicaciones deseadas para envases industriales y no industriales (de consumo).

15 El uso general de los presentes hallazgos se puede hacer tanto recuperando en la medida de lo posible los residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro y combinándolos con una cantidad pequeña de polietileno virgen para dar como resultado una mezcla de polietileno que se puede usar en envases de consumo, o combinando un porcentaje relativamente elevado de residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro reciclados con el polietileno virgen y seguir siendo capaz de conseguir una mezcla de polietileno adecuada para su uso en envases industriales.

20 De este modo, en su conjunto, el presente procedimiento da como resultado una mayor valorización de los residuos domésticos de polímeros. Debido a las buenas propiedades de las mezclas de polietileno obtenidas de acuerdo con el presente procedimiento, se puede asumir también que el polietileno de alta densidad será capaz de completar varios ciclos de producción antes de tener que ser transformado en energía mediante incineración o utilizarse en una aplicación de bajo valor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para reciclar polietileno de alta densidad a partir de residuos domésticos de polímeros, comprendiendo dichos residuos domésticos de polímeros tales como polietilenos de diversas densidades, polipropilenos, poliestirenos y poli(tereftalato de etileno), comprendiendo dicho procedimiento las etapas de
- 5 (a) recoger los residuos domésticos de polímeros, comprendiendo dichos residuos domésticos de polímeros residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro;
- (b) procesar los residuos domésticos de polímeros que comprende las etapas de
- (b-1) recuperar residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad no de color negro mediante separación del resto de residuos domésticos de polímeros, en el que residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad no de color negro comprenden como máximo un 10 % en peso de polipropileno y como máximo un 5% en peso de componentes de color negro, con respecto al peso total de dichos residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro,
- 10 (b-2) limpiar en un baño de agua para eliminar los componentes indeseados de los residuos domésticos de polímeros, y
- 15 (b-3) trituración para obtener escamas de polietileno de alta densidad reciclado, en el que las etapas (b-1), (b-2) y (b-3) se pueden realizar en cualquier orden, y en el que el polietileno de alta densidad reciclado obtenido en la etapa (b) tiene una L^* de al menos 47, a^* de como máximo -2,50 y b^* de al menos -1,50, según el espacio de color CIE 1976 y determinado según la norma ASTM E 313 sobre placas moldeadas por inyección; y
- 20 (c) producir una mezcla de polietileno que comprende de 10% en peso a 90% en peso de dichas escamas de polietileno de alta densidad reciclado y de 90% en peso a 10% en peso de un polietileno virgen que tiene una distribución de pesos moleculares multimodal o amplia, con porcentajes en peso relativos al peso total de la mezcla de polietileno,
- 25 en el que dicho polietileno de alta densidad reciclado comprende al menos 50 ppm de limoneno (1-metil-4-(1-metiletenil)-ciclohexeno, N.º CAS 5989:-27-5).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa (b-1) los residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro se separan del resto de los residuos domésticos de polímeros mediante análisis por infrarrojo o mediante separación cromática o por una combinación de ambos.
- 30 3. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa (b-1) los residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro comprenden como máximo un 8% en peso de polipropileno, con respecto al peso total de dicho residuo de envase de polietileno de alta densidad de detergente.
- 35 4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa (b-1) los residuos de envases de detergente de polietileno de alta densidad que no sean de color negro comprenden como máximo un 4% en peso de componentes de color negro, con respecto al peso total de dicho residuo de envase de polietileno de alta densidad de detergente.
- 40 5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polietileno virgen tiene una densidad de al menos $0,940 \text{ g/cm}^3$ y como máximo de $0,980 \text{ g/cm}^3$, determinada según la norma ISO 1183 a 23°C .
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polietileno virgen tiene un índice en estado fundido de 1 dg/min a 40 dg/min, determinados según la norma ISO 1133, condición G, a 190°C y 21,6 kg.
- 45 7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polietileno virgen multimodal tiene una distribución de peso molecular, definida como M_w/M_n , de al menos 10.
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende la etapa de (d) moldear dicha mezcla de polietileno para obtener artículos moldeados.
9. Mezcla de polietileno que comprende de 10% en peso a 90% en peso de polietileno de alta densidad reciclado y de 90% en peso a 10% en peso de un polietileno virgen que tiene una distribución de pesos moleculares multimodal o amplia, con porcentajes en peso relativos al peso total de la mezcla de polietileno, en el que dicho polietileno de alta densidad reciclado comprende como máximo un 10% en peso de polipropileno y como máximo un 5% en peso de componentes de color negro, con respecto al peso total de dicho polietileno de alta densidad reciclado, y en el que dicho polietileno de alta densidad reciclado comprende al menos 50 ppm de limoneno (1-metil-4-(1-metiletenil)-ciclohexeno, N.º CAS 5989:-27-5).
- 50

ES 2 660 556 T3

10. Mezcla de polietileno de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el polietileno virgen es como se ha definido adicionalmente en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7.

11. Artículos que comprenden la mezcla de polietileno de la reivindicación 9 o de la reivindicación 10.

5 12. Artículos de acuerdo con la reivindicación 11, en los que el artículo se selecciona entre envases industriales y envases de consumo.

13. Artículos de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, en los que el artículo se selecciona entre el grupo que consiste de una lámina, película, tubo, perfil, envase para detergentes y sustancias químicas, botellas, recipientes, garrafas, bidones, depósitos de gasolina y diésel, depósitos de almacenamiento y transporte, y recipientes a granel intermedios.