



¡Las películas multicapa de PA/PE coextruido son reciclables!

Dr. Rolf-Egbert Grützner*, Dr. Roland Bothor**

* BASF SE, D-67056 Ludwigshafen/Rhein; ** Institut cyclos-HTP GmbH, D-52076 Aquisgrán

Índice

1. Introducción	2
2. Proyecto conjunto de investigación básica de BASF con Dow, RW Plast y W&H	4
3. Proyecto de investigación en el Institut cyclos-HTP	16
4. Conclusiones y perspectivas	28
5. Bibliografía/referencias	32



1. Introducción

Las poliamidas alifáticas, como por ejemplo la poliamida 6 (PA6) y también la copoliamida de los monómeros Pa6 y PA6.6 (PA6/6.6), se han desarrollado durante décadas para convertirse en parte integral de las soluciones flexibles de embalaje para alimentos con contenido de grasa, sensibles al oxígeno o diversos artículos médicos.

Aunque la cantidad del uso de poliamidas (PA) en este campo es considerablemente menor en comparación con los polímeros para embalaje convencionales, tales como el polietileno (PE), el polipropileno (PP) o el tereftalato de polietileno (PET), además de estar destinado a especialidades^(#1), mediante la integración de PA y debido a sus características respecto a la resistencia mecánica y al efecto de barrera en embalajes a base de poliolefinas, es posible diseñar estructuras de embalajes convenientemente ecológicos. Estas son más delgadas (palabra clave: «reducción de espesor») y por ello requieren una menor cantidad de polímero, lo cual es eficiente en la utilización de recursos. El resultado es una huella de CO₂ menor para estas estructuras y menos basura de embalajes, pero sin tener que sacrificar la protección efectiva a largo plazo de los alimentos empacados.

Estos efectos positivos de las poliamidas (PA) sobre la sostenibilidad de películas multicapa compuestas se contraponen al hecho de que estas se siguen considerando actualmente un factor que afecta el reciclaje mecánico de las fracciones de películas de PE de las recolecciones de desperdicios de plásticos domésticos. Aún se sigue considerando que las poliamidas no son compatibles con el flujo de desechos de PE, ya que representan un contaminante y se tienen que separar. Incluso, a mediano y largo plazo las poliamidas deberían desaparecer de las estructuras de embalaje, ya que son inaceptables para los procesos de reciclaje mecánico actuales^(#2-4).

La clasificación de materiales de embalaje conforme a su reciclabilidad está fuertemente impregnada de intereses políticos y económicos. Por eso no solo es imposible realizar un planteamiento global de las ventajas y desventajas de polímeros individuales y las soluciones de embalaje correspondientes considerando condiciones generales pragmáticas, sino que en algunos casos no se desea.

Cuando de antemano las llamadas «soluciones de semáforo» en las que la presencia de 95 % de poliolefina (Recyclass^(#5)) está fijada como criterio básico para lograr la categoría «verde = reciclabilidad total» y es propagada por asociaciones que no incluyen fundamentos técnicos, se debe poner en duda que existan condiciones generales objetivas en lo que respecta a la igualdad de competencia.

Esta clasificación de niveles no solo son dudosas desde el punto de vista técnico, sino que no representan el estado actual de la técnica de forma realista. Incluso apoyan el reemplazo de estructuras de películas multicapa a base de PE/PA por soluciones de poliolefinas o estructuras de papel plastificado, aunque estas son menos sostenibles en muchos casos. Además, la clasificación de PA como «incompatible» ya ha alcanzado una influencia considerable en las recomendaciones de la legislación (p. ej., el estándar mínimo de la Ley de Embalaje de la Agencia Central del Registro de Embalaje Alemana (ZSVR)^(#2) o los Lineamientos de diseño de uniones y asociaciones (por ejemplo, RecyClass, CEFLEX, Fundación EllenMacArthur^(#5-7)). A su vez, muchas de estas recomendaciones sirven como base de orientación básica para el comercio minorista (por ejemplo, los supermercados de descuento, las cadenas comerciales^(#8,9)), quienes a su vez ejercen una presión considerable sobre la cadena de distribución para crear soluciones de embalaje según sus conceptos.

El fundamento para la medición de la reciclabilidad de conformidad con el artículo 21 de la Ley de Embalaje es el estándar mínimo de la ZSVR^(#2). El Anexo 3 del estándar mínimo forma el fundamento para el cálculo de las incompatibilidades de conformidad con el numeral 4.3. Las «barreras de PA» están consideradas hasta ahora como «incompatibilidad» en los grupos de embalajes «película y LDPE» o «PP». No se realiza una diferenciación, por ejemplo, según los tipos de PA o los componentes de agentes adherentes.

La clasificación está basada en diferentes características de las poliamidas en el uso de embalajes a base de PE. En especial, los puntos de fusión de la PE y el PE son significativamente distintos. A diferencia del PE, la PA posee una notable polaridad, que teóricamente ocasiona efectos de repulsión entre ambos materiales y propiedades higroscópicas de la PA.

Para una determinación diferente, una en donde la PA no influya negativamente en la reciclabilidad, actualmente se debe proporcionar un desglose del estándar mínimo de conformidad con el numeral 4.3.

Para introducir un desglose de este tipo, se realizaron amplias investigaciones tanto en BASF como en el Instituto cyclos-HTP como empresa independiente para la clasificación y realización de pruebas de la reciclabilidad de embalajes y materiales, que se describirán a continuación. El concepto de las presentes investigaciones se basa en los siguientes fundamentos:

- El PE y la PA son termodinámicamente incompatibles, pero en el uso de la técnica adecuada de tratamiento y extrusión en un rango de concentración de PA $\ll 10\%$ homogéneo, son dispersables y procesables^(#10).
- Las concentraciones de PA de $\geq 10\%$ se pueden dispersar en mezclas homogéneas mediante los llamados compatibilizantes a través de uniones covalentes al PE^(#11-13).
- Para la regranulación se utilizaron métodos de tratamiento estándares comercialmente disponibles (combinación de molinos/densificadores con extrusora de un solo husillo y sistema de granulación subacuática).
- La proporción de PA en residuos domésticos de embalajes plásticos mezclados en la UE es de menos del 4 %^(#14) y en Alemania es de menos del 3 %^(#15) y contiene tanto PA6 como las copoliamidas de baja fusión PA6/6.6.
- Además de la evaluación de las estructuras de películas multicapa típicas de PE/PA con proporción de PA del 20–30 %, estas fórmulas originales se adaptaron, tanto mediante series de dilución sistemática, como mediante el uso de estándares de prueba independientes para reflejar la práctica actual de reciclaje^(#13), en concentraciones realistas, comparables con las que se encuentran en los desechos plásticos combinados.
- Además de la concentración de PA, las investigaciones se enfocaron en los perfiles de temperatura, como la absorción de humedad o los pasos de secado necesarios durante la regranulación y el procesamiento final en películas sopladas y/o artículos de moldeo por inyección.

2. Proyecto conjunto de investigación básica de BASF con Dow, RW Plast y W&H

Los trabajos, que originalmente solo deberían servir como apoyo para nuestros clientes en el cierre de su ciclo interno de materiales, se convirtieron rápidamente en la base para otras investigaciones independientes. Por eso, se resumen primero los planteamientos fundamentales de esta fase 1.

La Figura 1 ilustra el concepto de prueba de estos trabajos.

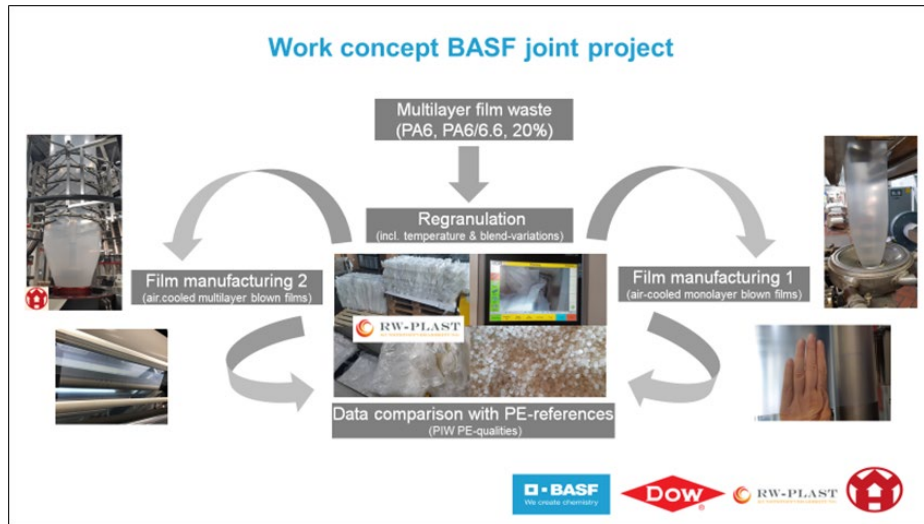


Fig. 1: Resumen general del concepto de trabajo de las investigaciones internas de BASF

El material básico fueron películas multicapa de PE/PA coextruidas con proporción de PA del 20 %, en donde esta estuvo conformada tanto por poliamida 6 (PA6, Ultramid B40LN), como por una copoliamida 6/6.6 (PA6/6.6, Ultramid C40L). El foco de las investigaciones se centró en la PA6, que representa el peor caso posible debido a sus características: Punto de fusión = 220°C, altamente viscosa y altamente cristalina, ya que se utilizó una fórmula nucleada (Ultramid B40LN con N = aditivo para nucleación). Además de la fórmula básica coextruida (estructura B, Fig. 2) se integraron aquí dos compatibilizantes distintos en la estructura primaria de película para poder evaluar su efecto respecto a una morfología homogénea de concentraciones no diluidas de PA de >10 %.

La Figura 2 ilustra esta diversidad de fórmula con el ejemplo de la estructura de película PE/PA6 utilizada.

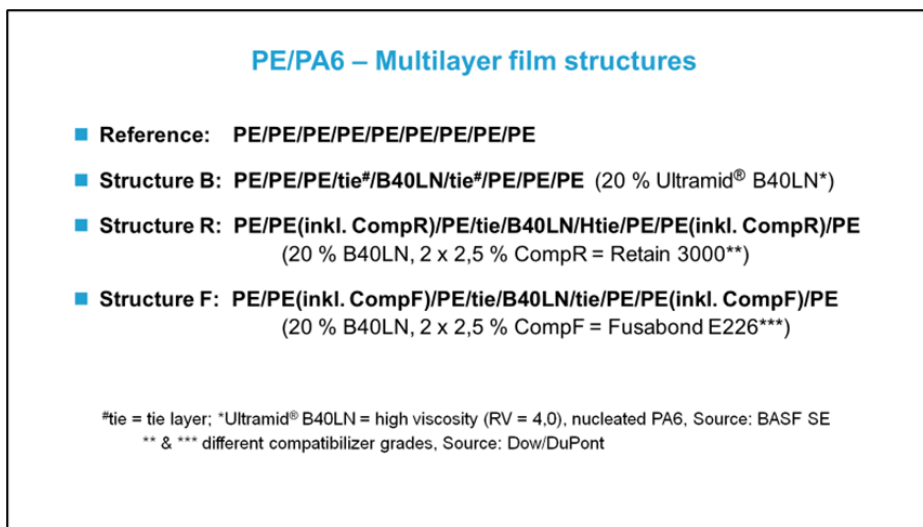


Fig. 2: Ejemplos seleccionados de las estructuras de películas multicapa investigadas

Todas las regranulaciones se llevaron a cabo bajo condiciones de procesamiento relevantes en la práctica en una S Gran 95 (NGR) de la empresa RW Plast GmbH & Co. KG. Esta máquina dispone de una combinación de triturador, densificador y husillo que se concibió originalmente para el procesamiento de residuos puros de poliolefinas, en donde la masa fundida se presuriza de manera estándar con un vacío de máx. -1 bar con rendimientos de aproximadamente 350 kg/h. Los granulados de película obtenidos mediante granulación subacuática no se secaron explícitamente, ni tampoco se almacenaron en un embalaje a prueba de humedad.

En los regranulados se pueden determinar graves diferencias en lo que respecta a la morfología de las diferentes mezclas mediante los métodos de investigación microscópica respectivos. Para ello, se tiñeron cortes con microtomo de los regranulados respectivos, se observaron al microscopio con luz polarizada y las diferencias de color se hicieron visibles mediante un método de contraste especial. Todos los componentes poliolefinicos se visualizaron en verde, todos los dominios de poliamida se muestran en las figuras presentes y siguientes como campos rojizos-naranja.

Las Figuras 3a–c ilustran estos efectos en comparación directa.

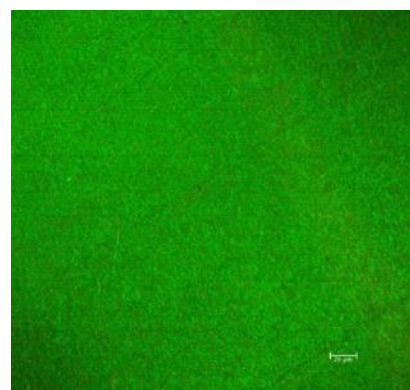
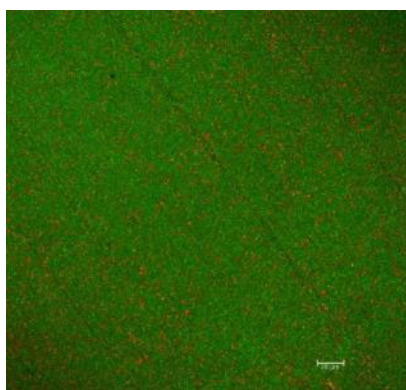
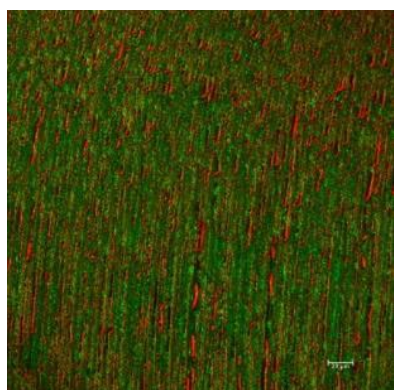


Fig. 3a: Morfología del regranulado B Fig. 3b: Morfología del regranulado R Fig. 3c: Morfología del regranulado F

Mientras que la incompatibilidad de la mezcla de 80 % PE-/20 % PA6 debido a la distribución no homogénea de los componentes de la mezcla de PA (naranja) en la matriz de PE (verde) es claramente visible en la Figura



3a, las Figuras 3b y 3c muestran dos ejemplos de una compatibilización muy efectiva. La transformación a compatibilidad se realiza en el transcurso de una regranulación estándar mediante una excelente distribución e integración de componentes en una morfología homogénea de las mezclas de PE/PA existentes.

La serie de diluciones sistemáticas realizadas al final con enfoque en los granulados de la mezcla de PE/PA con 20 % PA6 (Ultramid B40LN) o 20 % PA6/6.6 (Ultramid C40L) respectivamente se desarrollaron con base en estos primeros hallazgos. Para ello se procesaron mezclas físicas simples («sal y pimienta») directamente en mono-películas sopladas. La Tabla 1 resume las fórmulas de estas pruebas.

Mientras los datos de concentración resaltados en negro (por ejemplo, RegrB o RegrC cuantifican la proporción absoluta, los datos de concentración resaltados en rojo se refieren a la proporción absoluta de la poliamida (PA) respectiva respecto a la estructura total (también en %).

Tabla 1: Resumen de pruebas de la serie de diluciones de mezclas de películas de PE/PA

Nr.	RegrB*(PA6***) % (%)	RegrR*(PA6***) % (%)	RegrF*(PA6***) % (%)	RegrC**(PA6/6.6***) % (%)	PE Ref (%)	Comp# (%)
1.0	-		-	-	100	-
1.1	100/20		-	-	-	-
1.2	-	100/20	-	-	-	-
1.3	-	-	100/20	-	-	-
2.5	-	-	-	100/20	-	-
3.1	50/10	-	-	-	50	-
3.2	37,5/7,5	-	-	-	62,5	-
3.3	25/5	-	-	-	75	-
1.4	95/19	-	-	-	-	5
4.2	50/10	-	-	-	45	5
4.3	37,5/7,5	-	-	-	57,5	5
4.4	25/5	-	-	-	70	5
3.8	-	-	-	50/10	50	-
3.9	-	-	-	37,5/7,5	62,5	-
3.10	-	-	-	25/5	75	-
4.10	-	-	-	97/19	-	3
4.12	-	-	-	50/10	27	3
4.13	-	-	-	37,5/7,5	59,5	3
4.14	-	-	-	25/5	72	3

* ver la Fig. 1; ** 80 % PE/20 % Ultramid® C40L, *** % PA en la estructura total, # compatibilizante Fusabond E226

Todas las mono-películas se condujeron en una máquina de planta piloto del tipo Weber 30 (Ø del inyector de 80 mm, BUR de 1:2.5, rendimiento de aproximadamente 5–7 kg/h). Los perfiles de temperatura utilizados se modificaron y optimizaron conforme a las relaciones de mezcla modificadas. Mientras que se requirieron temperaturas de fusión de 240°C (PA6) o 220°C (PA6/6.6) para las fórmulas originales con proporciones de PA de 20 %, fue posible tener temperaturas de fusión con 20°C menos en la extrusadora para las relaciones de mezcla con proporciones de PA de ≤10 %.

Los análisis de las mono-películas resultantes abarcó primeramente los valores característicos mecánicos, mientras que la estimación del desempeño óptico se realizó de manera visual. Es posible determinar diferencias respecto a la reología (presión de fusión, etc.) mediante los protocolos de conducción. En esta fase temprana no se realizó una comparación ni un monitoreo de, por ejemplo, los datos del índice de fusión de diversas fórmulas de mezclas de PE/PA.

La prueba tensil se realizó de conformidad con la ISO 527-3:2017 y se obtuvieron valores de resistencia de tensión y alargamiento a la rotura, entre otros, así como datos para el módulo de elasticidad.

La medición de la resistencia a la punción (Puncture resistance) se realizó de conformidad con la DIN EN 14477 y la resistencia al desgarro (Prueba de Elmendorf) conforme con la DIN EN ISO 6383-2:2004. Las siguientes Figuras 4 a 6, respectivamente a (dirección de la máquina = longitudinal) o b (dirección transversal = transversal) ilustran los valores característicos mecánicos medidos mediante casos de comparación representativos. Esto se realiza en una representación de comparación porcentual respecto a un valor de referencia respectivo del 100%, medido en la referencia de PE libre de poliamidas.

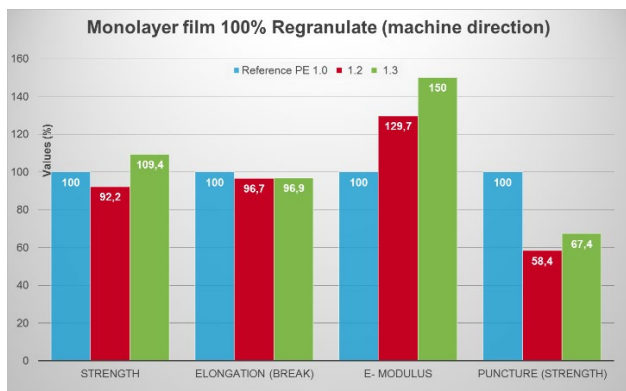


Fig. 4a: Mecánica de película 3 fórmula básica (longitudinal)

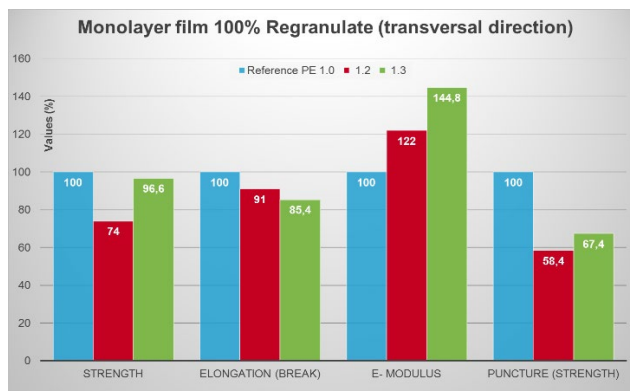


Fig. 4b: Mecánica de película 3 fórmula básica (transversal)

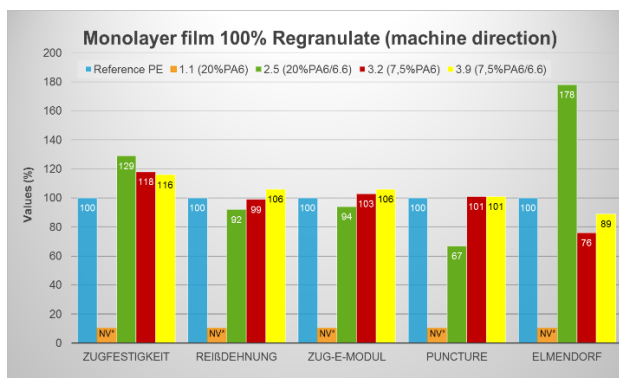


Fig. 5a: Mecánica de película, dilución sin Compatibilizante (longitudinal)

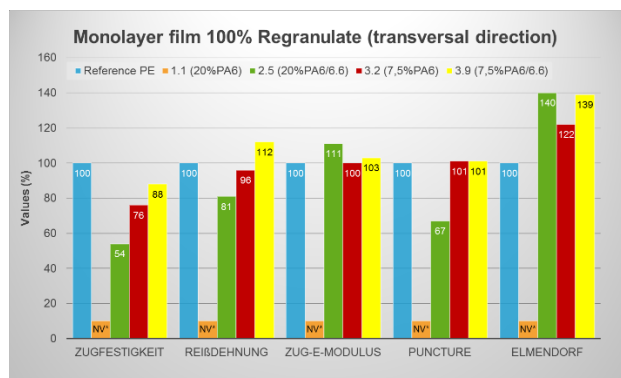


Fig. 5b: Mecánica de película, dilución sin Compatibilizante (transversal)

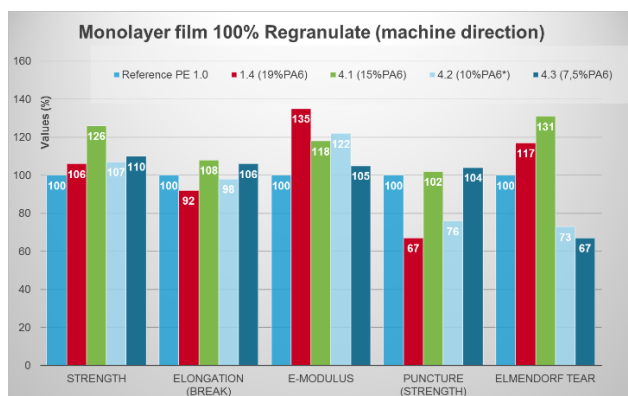


Fig. 6a: Mecánica de película PE/PA6, dilución con adición de compatibilizante (longitudinal)

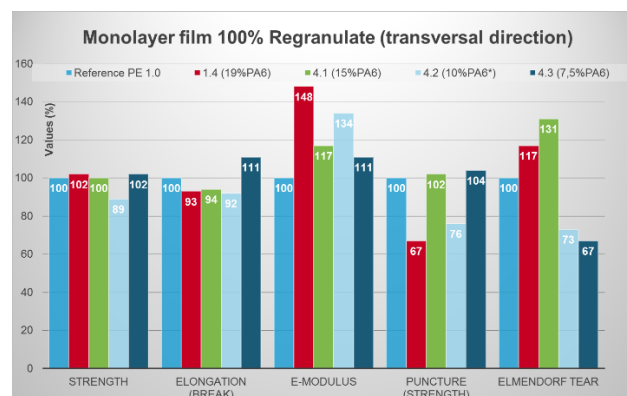


Fig. 6b: Mecánica de película PE/PA6, dilución con adición de compatibilizante (transversal)

Las Figuras 4a/b ilustran el efecto de una compatibilización previa en la película primaria y confirman la efectividad. A pesar de la alta proporción de PA del 20 %, se miden valores de resistencia y dilatación casi

idénticos en las películas de 100% regranulado. El módulo elástico muestra incluso valores significativamente elevados. Si bien la resistencia a la punción se reduce significativamente, este, sin embargo, representa el peor caso sin optimización o dilución alguna. Este resultado se encuentra muy alejado de cualquier realidad y por eso es irrelevante para la práctica en el reacondicionamiento de los llamados desechos plásticos pos-consumidor.

Las Figuras 5a/b representan los valores característicos clave mecánicos de mezclas diluidas de PE/PA sin el uso de compatibilizantes. Aquí se muestra de manera impresionante que en el rango de <10 % de PA (aquí: 7.5 %) en prácticamente todos los valores característicos medidos, inclusive los parámetros sensibles de resistencia a la punción y resistencia al desgarre de Elmendorf, se pudieron general datos que son excelentemente comparables con las muestras de referencia de objetos nuevos de 100 % PE. Esto es válido tanto para la PA6 como para la copoliámidas de PA6/6.6, en donde la PA6/6.6 evidentemente se puede homogenizar más fácilmente, ya que a diferencia de la mezcla de PE/PA6 probada se pueden procesar a partir de una proporción de PA del 20 % sin compatibilizante adicional. Esto confirma las expectativas con base en el bajo punto de fusión y la baja proporción de grano de las copoliámidas PA6/6.6.

Si se utiliza un compatibilizante efectivo, también es posible homogenizar muy eficazmente las mezclas de PE/PA con concentraciones de PA de >10 %. Las Figuras 6a/b ilustran este efecto en las mezclas PE/PA6 seleccionadas.

Aunque los valores característicos mecánicos medidos, como ya se mostró en las Figuras anteriores, permiten hacer conclusiones indirectas respecto a la calidad de las morfologías de las mezclas elaboradas, se realizaron adicionalmente investigaciones microscópicas bajo la utilización de la probada tecnología de tinción y contraste en el programa de evaluación. Las Figuras 7 a 12 ilustran diferentes estructuras de morfologías mediante muestras representativas de monopelículas sopladas.

A diferencia de las morfologías de regranulados previamente presentadas, en las siguientes Figuras se seleccionó otra forma de representación. Mientras que en la captura del reflejo en la parte izquierda respectiva de las Figuras solo se visualiza la matriz PE verde, la captura de la fluorescencia separada de la parte derecha muestra la proporción de poliamida como dominios rojos.

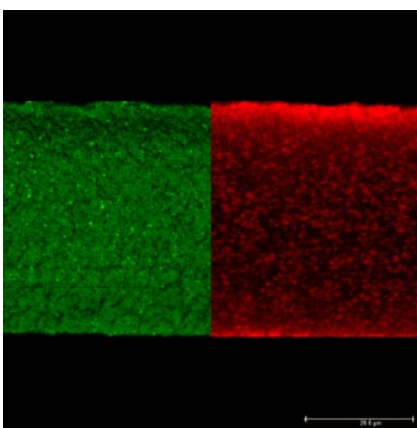


Fig. 7: Morfología de la película 1.2 (contiene 20 % PA6 y 5 % E226 previamente compatibilizada)

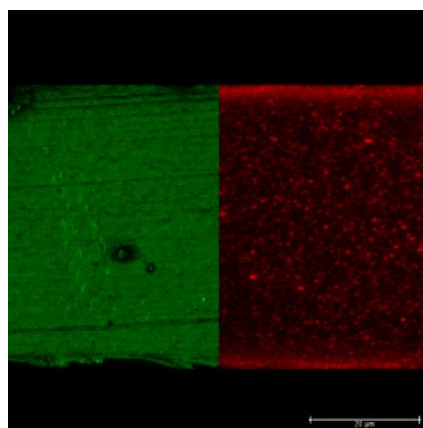


Fig. 8: Morfología de la película 4.2 (contiene 10 % PA6 y 5 % E226 compatibilizada mediante premezclado)

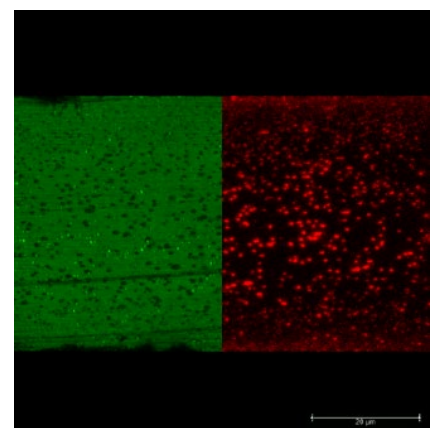


Fig. 9: Morfología de la película 3.3 (contiene 5 % PA6/6.6)

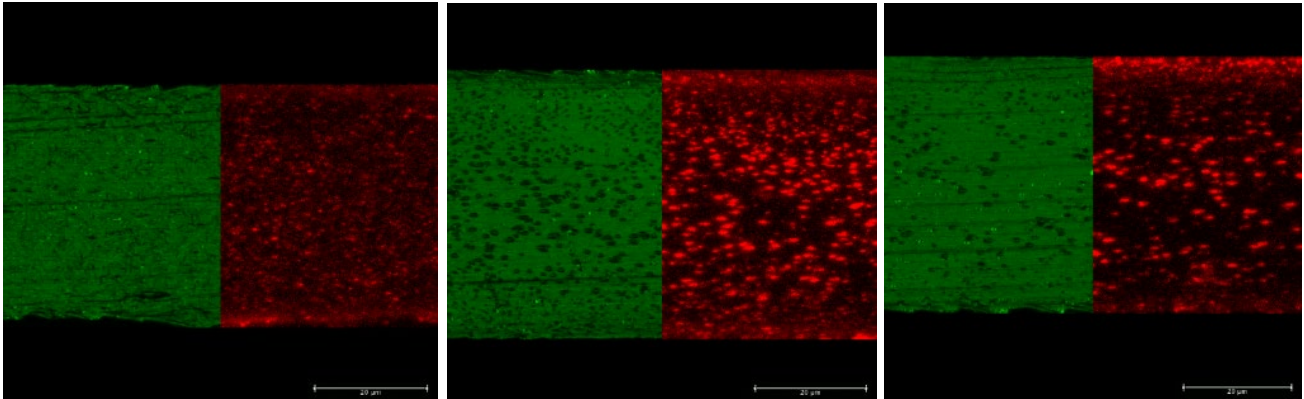


Fig.10: Morfología de la película 4.10 (contiene 15 % PA6/6.6 y 3 % E226)

Fig.11: Morfología de la película 3.8 (contiene 10 % PA6/6.6)

Fig.12: Morfología de la película 3.10 (contiene 5 % PA6/6.6)

Mientras que la excelente homogeneidad de la monopelícula previamente compatibilizada ya desde la película primera (ver Fig. 7) no sorprende, las diferentes fórmulas, que se prepararon justo antes de la elaboración de la película soplada mediante una mezcla física simple (mezclas de «sal y pimienta»), confirman además una compatibilización muy efectiva de proporciones de poliamida $\geq 10\%$ mediante Fusabond E226 también en estos casos (ver Fig. 8 y 10).

La dilución en concentraciones de PA en el rango de 5–10 % ocasiona una dispersión y distribución uniformes de los componentes mínimos en la matriz, a pesar del acoplamiento químico faltante de la PA con el PE (ver Fig. 9 (5 % PA6) así como las Fig. 11 y 12 (10 % o 5 % PA6/6.6)).

Las películas multicapa con regranulado se elaboraron como estructura de 3 capas con un espesor total de 70 μm y la estructura

$$\text{PE}(12.5\mu\text{m})/\text{PE}+x\% \text{regranulado}(45\mu\text{m})/\text{PE}(12.5\mu\text{m})$$

tanto como un sistema de película soplada Varex II de Windmöller & Hölscher (W&H) (\varnothing del inyector de 400 mm, colapsado de 1700 mm dlf, rendimiento de 400 kg/h, temperatura de fusión aprox. 245°C, muestra de película múltiple 0–5), como un sistema de película soplada multicapa de Dr. Collin (colapsado de 800 mm dlf, rendimiento 30 kg/h, temperatura de fusión aprox. 225°C, Multi 6). La variación de la proporción de PA con ayuda de diferentes tipos y concentraciones de regranulado se llevó a cabo únicamente en la capa media, aunque las configuraciones no compatibilizadas previamente Multi 4–6 también se realizaron mediante un mezclado previo simple de regranulado y compatibilizante en la relación de concentración respectiva (mezclas de «sal y pimienta»).

En ambos sistemas se pasó respectivamente una película de referencia de 100 % PE, que se utilizó para la evaluación de los valores característicos mecánicos como base del 100 %.

La Tabla 2 ilustra un resumen de las fórmulas representativas con la utilización de regranulados PE/PA. Mientras los datos de concentración resaltados en negro (por ejemplo, RegrB o RegrC) cuantifican la proporción absoluta de los regranulados seleccionados en la capa media (en %), los datos de concentración resaltados en rojo se refieren a la proporción absoluta de la poliamida (PA) respectiva respecto a la estructura total (también en %).

Tab. 2: Resumen de las estructuras de películas multicapa seleccionadas con

regranulados de PE/PA en la capa media

Nr.	RegrB*(PA6***) (%) (%)	RegrR*(PA6***) (%) (%)	RegrF*(PA6***) (%) (%)	RegrC**(PA6/6.6***) (%) (%)	PE Ref (%)	Comp# (%)
Multi 0	-	-	-	-	100	-
Multi 1	32/4	-	-	-	68	-
Multi 2	-	32/4	-	-	68	-
Multi 3	-	-	32/4	-	68	-
Multi 4	78/10	-	-	-	20	2
Multi 5	98/12,5	-	-	-	-	2
Multi 6	-	-	-	78/10	20	2

* ver la Fig. 2, % solo en la capa media; ** 80 %PE/20 % C40L; *** % PA en la estructura total; # compatibilizante Fusabond E226

Las Figuras 13a/b ilustran los valores característicos mecánicos seleccionados de las películas multicapa representativas (en dirección longitudinal y transversal), en cuya capa media se integran regranulados de diversas concentraciones.

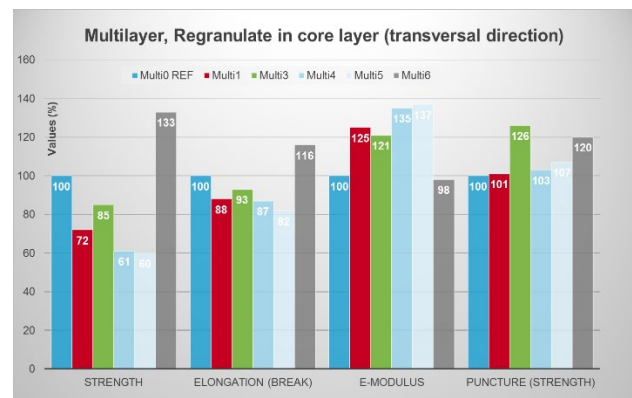
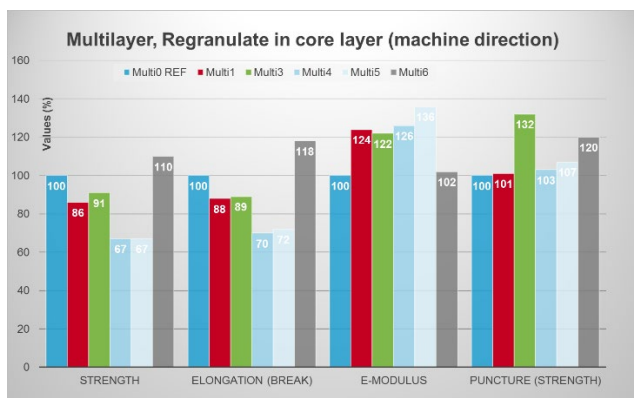


Fig. 13a: Mecánica de películas multicapa con contenido de granulado (longitudinal)

Fig. 13b: Mecánica de películas multicapa con contenido de granulado (transversal)

Las gráficas comparativas de los valores característicos mecánicos confirman los resultados ya obtenidos en las monopelículas de regranulado 100 %: Las mezclas PE/PA6 previamente compatibilizadas (Multi 3) se pueden integrar muy bien en una nueva película multicapa, lo que ocurre también con las mezclas PE/PA6/6.6 (Multi 6), aunque la última prueba mencionada contiene mucha más proporción PA6/6.6 y el compatibilizante se agregó hasta la elaboración final de la película. Esta es una confirmación adicional de la fácil o simple capacidad de homogenización de la copoliamida de la serie PA6/6.6 de baja cristalinidad y baja fusión. Si se tiene disponible un compatibilizante, es suficiente una simple dilución de la proporción de PA a <10 % (aquí Multi 1 con 4 % de PA6), para lograr valores característicos mecánicos aceptables.

También en el caso de las estructuras de películas multicapa es posible, con ayuda de la microscopía de luz de contraste en cortes con microtomo teñidos, lograr una impresión visual representativa de las morfologías de las mezclas PE/PA en las capas medias. Esto se ilustra de manera representativa en las Figuras microscópicas 14–16. La Fig. 15 muestra claramente la efectividad de la compatibilización previa en comparación directa con la Fig. 14. Con la misma concentración en PA6 en la capa media, es casi imposible reconocer los dominios con

el uso del compatibilizante (Multi 3, Fig. 15). Se puede lograr un incremento de la proporción de PA6 a casi 20 % en la capa media mediante el uso de un compatibilizante, aunque este se puede poner «solo hasta» que se realice la elaboración final de la película (Multi 5, Fig. 16)

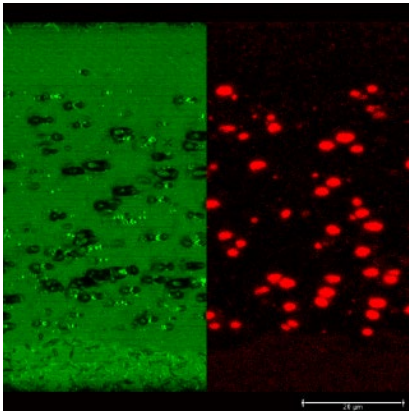


Fig. 14: Morfología Multi 1
(6.4 % PA6 capa media)

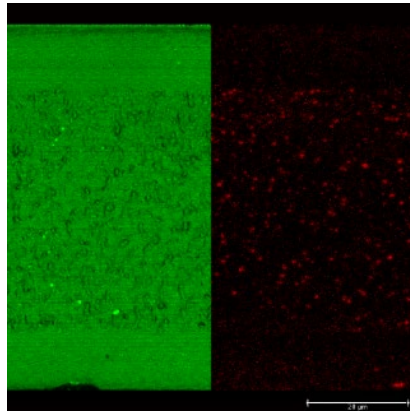


Fig. 15: Morfología Multi 3
(6.4 % PA6 centro, previamente compatibilizado)

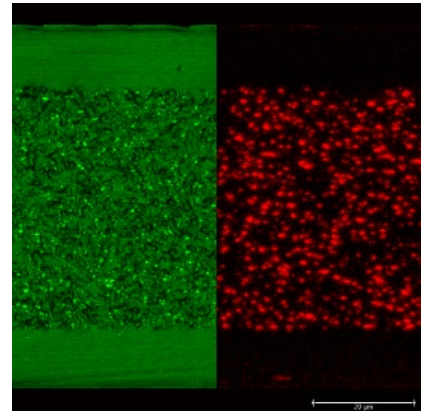


Fig. 16: Morfología Multi 5
(19.6 % PA6 centro, 2 % Retain3000)

Como la calidad óptica de las películas en general, y de las estructuras recicladas o con contenido de regranulado, es extraordinariamente importante para las aplicaciones, en el marco de las pruebas en la Varex II de W&H W&H también se realizó la cuantificación del nivel de espinillas o de las impurezas detectables («puntos negros») de diversas películas multicapa con regranulados. Además, se compararon los niveles de las espinillas cuando el paso de compatibilización se realiza en tres estados distintos del proceso: La compatibilización previa de la película primaria, la adición del modificador durante la regranulación, las mezclas previas de «sal y pimienta» de los componentes individuales justo antes de la elaboración final de la película soplada.

Las Figuras 17 y 18a/b visualizan la calidad óptica de la película en fotografía, la Figura 19 la comparación del nivel de las espinillas medido en correlación con los distintos conceptos de adición del compatibilizante. Mientras que la dilución pura en Multi 1 (Fig. 17) todavía contiene espinillas y estrías, también se demuestra el efecto positivo de la compatibilización previa en la óptica de la película resultante (Multi 2, Fig. 18a/b).

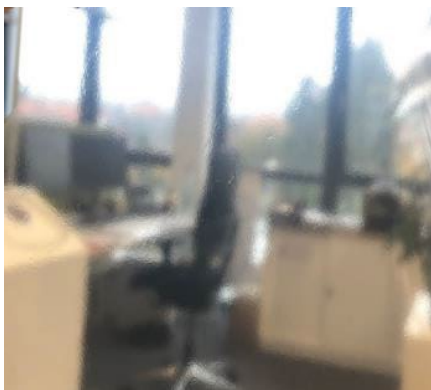


Fig. 17: Multi1 visual



Fig. 18a: Multi 2 visual



Fig. 18b: Multi 2, burbuja

Fuente de las Figuras 17 y 18: por cortesía de Windmüller & Hölscher)

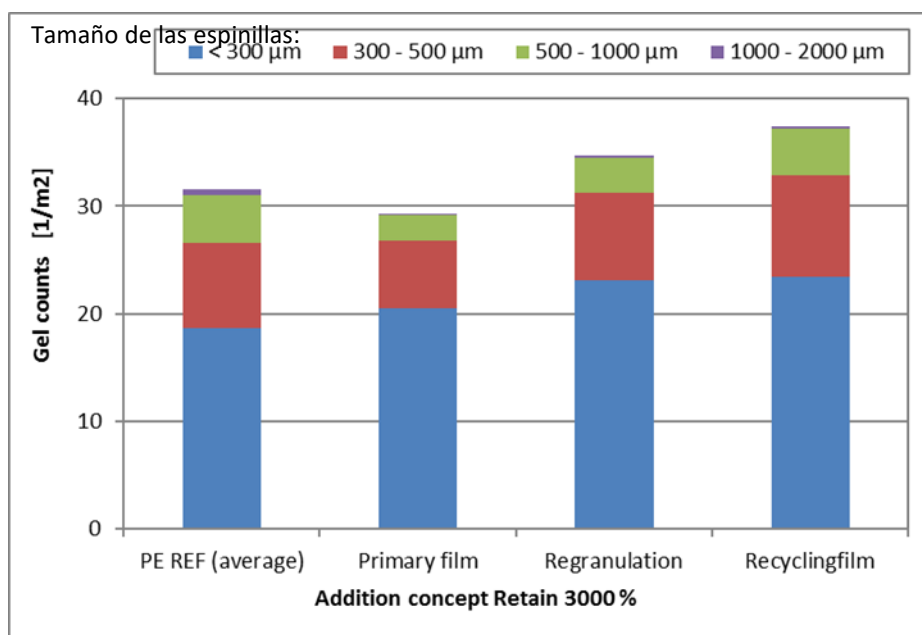


Fig. 19: Número de espinillas en las películas multicapa con contenido de regranulado como función del lugar de adición en el ejemplo del compatibilizante Retain 3000 (Fuente de la Figuras 19: por cortesía de Windmüller & Hölscher)

La Figura 19 ilustra el desarrollo del nivel de espinillas de las películas elaboradas independientemente del momento de la adición del compatibilizante no solo de manera absoluta, sino también con relación a las diferentes clases de tamaño de las espinillas: Es evidente que una compatibilización previa de hecho reduce el nivel de las espinillas en comparación con la referencia, mientras que una adición «tardía» del compatibilizante ocasiona valores de las espinillas ligeramente elevados. Sin embargo, básicamente todos los niveles de espinillas medidos se desplazan en un rango comparable, de manera que las tres posibilidades mencionadas para compatibilización se pueden considerar para una aplicación práctica.

Las siguientes condiciones marco reproducibles para un reciclado mecánico exitoso de los desechos de películas multicapa de PE/PA coextruidas se resumen a continuación:

1. Cuando se diluyen las mezclas de desechos de PE/PA en concentraciones de PA (PA6 o PA6/6.6) <10 %, los desechos de película de PE/PA se pueden dispersar sin problemas mediante una técnica de regranulación estándar usando extrusora de un solo husillo sin tener que agregar compatibilizantes adicionales.
2. Si la proporción de poliamida en las mezclas que se van a utilizar se incrementa a ≥ 10 %, es necesario agregar un compatibilizante. Los modificadores a base de PE injertados de anhídrido maleico, tales como el Fusabond E226 o Retain 3000, han demostrado su eficacia. Se recomiendan cantidades añadidas proporcionales del compatibilizante de 2–5 %, según el tipo y concentración de PA.
3. La adición de la cantidad necesaria de compatibilizante se puede realizar de distintas formas. La incorporación ya en la película primaria, la llamada compatibilización previa, es una solución elegante, ya que una homogenización efectiva de los componentes normalmente incompatibles tiene lugar durante la regranulación (también con el equipo más sencillo). Además, los aditivos se pueden mezclar también durante la regranulación (siempre que se compruebe una dosificación uniforme de la

concentración objetivo durante todo el proceso) o como mezclas físicas simples (mezclas de «sal y pimienta») antes del procesamiento final, por ejemplo en películas sopladas.

- Los perfiles de temperaturas seleccionados dependen de la concentración de poliamida existente y de los tipos utilizados respectivamente. Mientras que las proporciones de PA6 de 20 % y más se deberían extrusionar o procesar idealmente con temperaturas de fusión de mínimo 240°C, las copoliamidas PA6/6.6 que se funden a temperaturas mucho menores se pueden procesar ya a temperaturas de 210–220°C. Si se considera que en los desechos domésticos combinados existe una relación de mezcla de PA6 y PA6/6.6 de aproximadamente 1:1 en concentraciones de <4 %, se puede ver que la utilización de los perfiles de temperatura típicos para procesos de reciclado de PE es muy realista.
- Como es conocido que la PA absorbe humedad, se debe considerar un secado previo bajo ciertas circunstancias. Al igual que para los perfiles de temperatura ya mencionados, esto depende también de los tipos y concentraciones de PA existentes. En el marco de las pruebas aquí resumidas, se secaron previamente mezclas con concentraciones de PA de ≥20 % antes del procesamiento en películas sopladas. Por lo contrario, los regranulados de PE/PA o las mezclas elaboradas a partir de estos con proporciones de PA de ≤20 % se procesaron sin secar, es decir, tal como se obtuvieron de la regranulación o de un almacenamiento provisional necesario en cajas/octabines sencillos con revestimiento de PE normal. Las Figuras 20 y 21 ilustran las declaraciones básicas de la primera fase de investigación en forma concentrada.

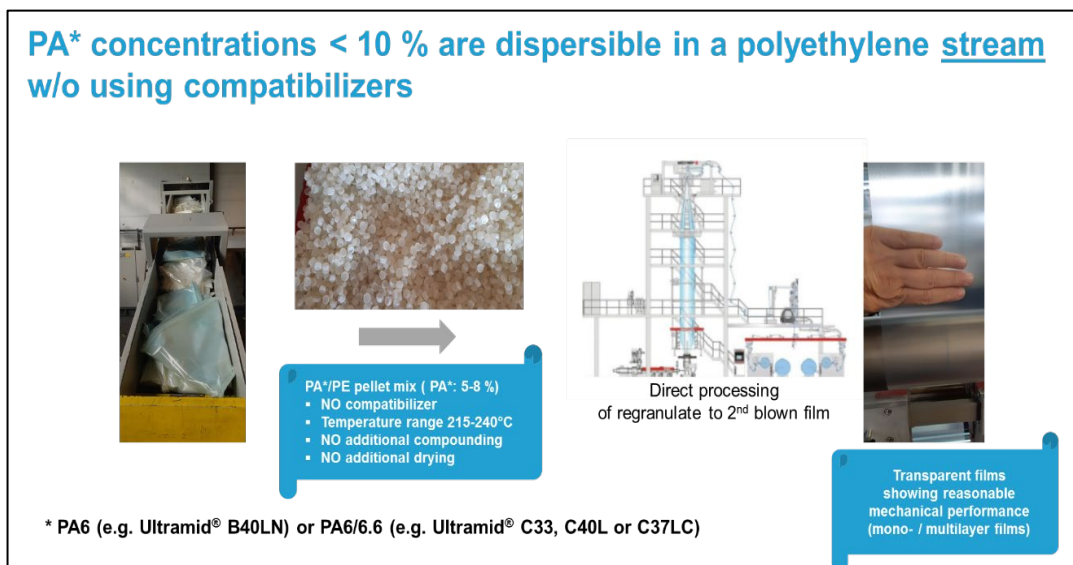


Fig. 20: Resumen de la recomendación de proceso de mezclas de PE/PA con PA <10 %

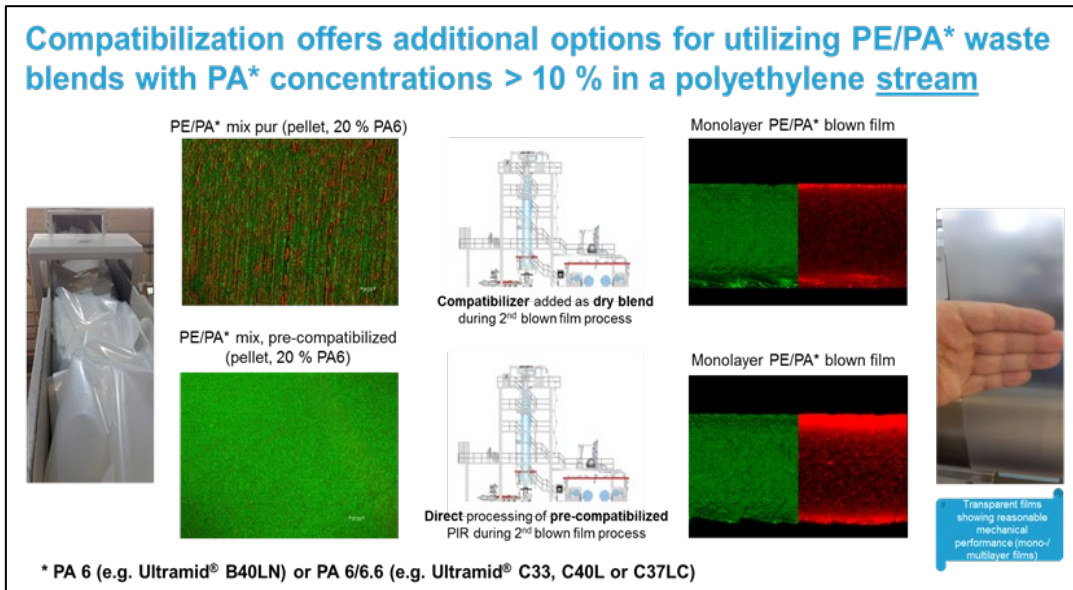


Fig. 21: Resumen de la recomendación de proceso de mezclas de PE/PA con PA ≥ 10 %

Estos resultados sirvieron como base para iniciar otras cooperaciones. El objetivo era confirmar la reciclabilidad y la capacidad de reciclaje a través de instituciones independientes y certificadas de conformidad con estándares de prueba reconocidos oficialmente e idealmente certificarlas.

Finalmente, se le encargó al Institut cyclos-HTP la evaluación independiente de las posibilidades de reciclaje de desechos de películas multicapa flexibles con contenido de poliamida. A continuación se presentan los resultados de estas investigaciones.

3. Proyecto de investigación en el Institut cyclos-HTP

Las poliamidas están contenidas como componentes pequeños pero esenciales en películas multicapa flexibles en embalajes para alimentos, medicamentos o técnicos, tanto en las llamadas uniones de varios componentes coextruidas (unidas mediante el proceso de fundición) como también en estructuras laminadas plastificadas (pegadas) y se combinan con otros polímeros, como por ejemplo PE, PP, EVOH y PET. Solo así se pueden conseguir las características óptimas en la aplicación objetivo. También el llamado potencial de «reducción de espesor», la posibilidad de crear estructuras de película cada vez más delgadas pero más eficientes, solo es posible lograrlo de esta manera.

Para las investigaciones resumidas a continuación sobre la evaluación de la capacidad de reciclaje mediante la utilización de procesos mecánicos de reciclaje, el enfoque se centró en las películas multicapa de PE/PA coextruidas. Además de los dos componentes principales PE (con diferentes variantes como por ejemplo, LDPE, LLDPE o mLLDPE) y PA, los materiales coextruidos de este tipo contienen también los llamados agentes adherentes (en inglés: tie layer). Se trata aquí de polietilenos modificados químicamente, que contienen grupos injertados de anhídrido maleico en la cadena principal de PE. Estos grupos funcionales permiten un acoplamiento del agente adherente a la capa de PA adyacente mediante hidrólisis y la liberación de grupos de ácido carbónico, lo cual garantiza una adherencia estable y fuerte entre las capas adyacentes de PE o PA que normalmente poseen una mala adherencia.

La Figura 22 ilustra el principio básico de la adhesión entre los polímeros no polares (por ejemplo, polietileno PE) y polares (por ejemplo, poliamida, PA6 o también PA6/6.6).

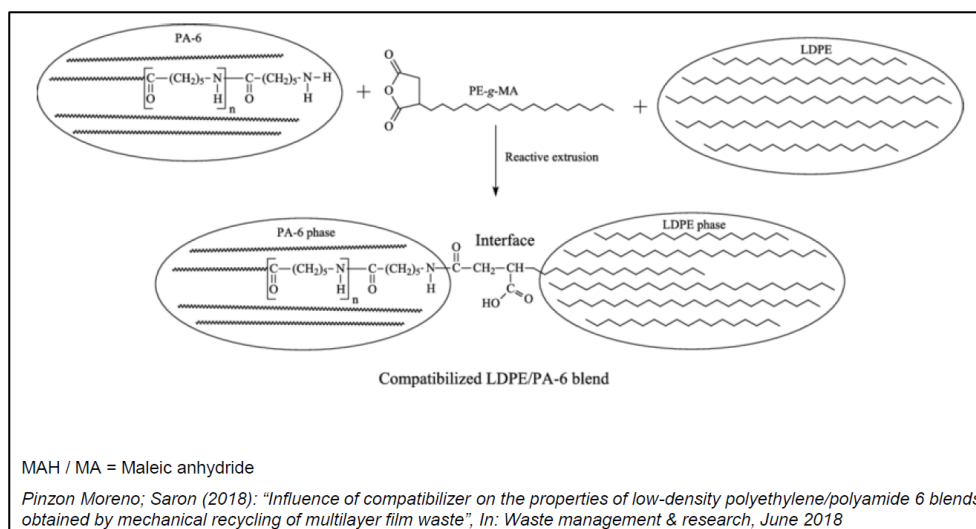


Fig. 22: Principio básico de la adhesión entre polietileno y poliamida

La evaluación de la reciclabilidad principalmente mecánica de embalajes flexibles con contenido de PA (películas multicapa de PE/PA coextruidas con PA6 u PA6/6.6) se realizó en el Institut cyclos-HTP de conformidad con el método de prueba de estándar CHI, HI-C8-PEF-1 «Prueba de compatibilidad de reciclaje para embalajes flexibles a base de PE». Se trata de un método de prueba y evaluación transparente para embalajes y materiales que toma en cuenta los principios científicos fundamentales y el estado de la técnica y las experiencias prácticas durante los procesos de reciclaje industrial^(#16). El método de evaluación del Institut cyclos-HTP considera todos los países en Europa en donde está establecida la infraestructura y el reciclaje de

materiales reciclables a nivel industrial. Los países relevantes se presentarán en los certificados del Institut cyclos-HTP sobre la capacidad o la compatibilidad de reciclaje.

Esta es una base importante para iniciar otras actividades, cuando sea el caso, como por ejemplo una modificación de la clasificación de PA de películas multicapa de PE/PA coextruidas en los estándares y lineamientos de instituciones relevantes en esos países.

Mientras la Figura 23 muestra el proceso de prueba principal, la Figura 24 ilustra las estructuras de película multicapa de PE/PA utilizadas con hasta 30 % de PA6 (Ultramid® B40LN) y PA6/6.6 (Ultramid® C40L o C33L) en el ejemplo de las estructuras de prueba de PA6 utilizadas.

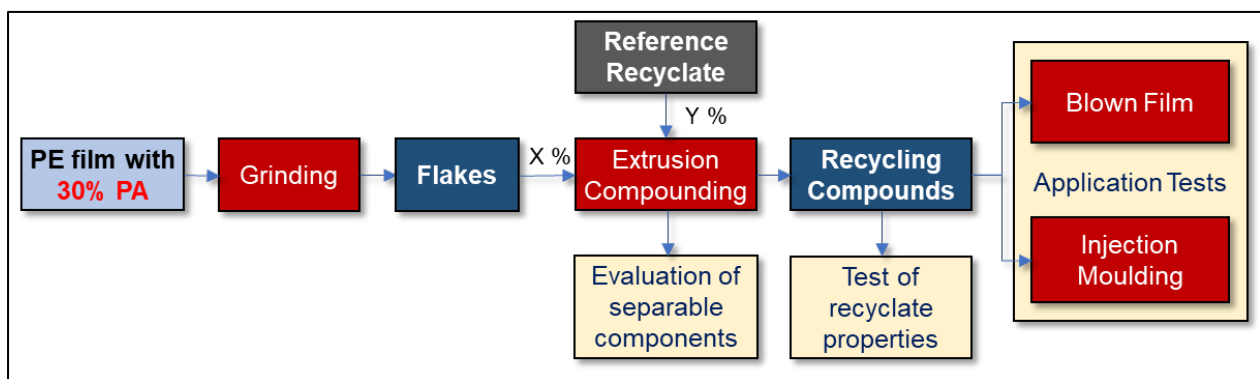


Fig. 23: Esquema del método de prueba del estándar CHI, CHI-C8-PEF-1

La investigación de la capacidad de reciclaje de conformidad con el proceso de prueba mostrado en la Figura 23 se lleva a cabo mediante mezclas de material reciclado en comparación con el material de referencia REF:

- **CHI5** – «Caso realista» para una concentración ligeramente elevada de un material de embalaje en el flujo de reciclaje
= 5 % muestra + 95 % referencia | ¿Comparable con la compatibilidad de REF ✓ → de PA en películas PE?
- **CHI30** – «Peor caso posible» para una concentración muy alta de un material de embalaje en el flujo de reciclaje
= 30 % muestra + 70 % referencia | ¿Comparable con la capacidad de ✓ → reciclaje del 100 % de REF del embalaje completo?
- **REF** – «Referencia», material reciclado de PCR comercial para las aplicaciones correspondientes (moldeado por inyección, película soplada) del flujo de reciclaje que se va a investigar
- Opcional PE30 – «Referencia de PE» para un material de embalaje típico a base de PE sin PA en el flujo de reciclaje
= 30 % muestra de comparación sin PA + 70 % referencia

<p>Target structure: symmetric medium barrier 7-layer-blown film (100 µm)</p> <p>FB0 – PE / PE / PE / PE / PE / PE / PE</p> <p>FB1 – PE* / tie** / PA6*** / tie / PA6 / tie / PE</p> <p>FB2 – PE + Comp**** / tie / PA6 / tie / PA6 / tie / PE + Comp</p>		
<p>“Recycling-critical” materials to be tested:</p> <p>LDPE-based film with 30 % PA6 und 15 % tie layer</p> <p>LDPE-based film with 15 % PA6 und 7.5 % tie layer</p> <p>LDPE-based film with 30 % PA6 und 15 % tie layer and 5 % compatibilizer</p> <p>* Typical mixture of 70 % LLDPE / 30 % LDPE (e.g. Dowlex GM8090/Dow 410E)</p> <p>** maleicanhydrid-grafted PE (standard type for PE/PA6 coextrusion, e.g. Bynel 41E687)</p> <p>*** PA6, Ultramid® B40LN, BASF SE</p> <p>**** maleicanhydrid-grafted PE (specific type, e.g. Fusabond E226, Dow etc.)</p>		

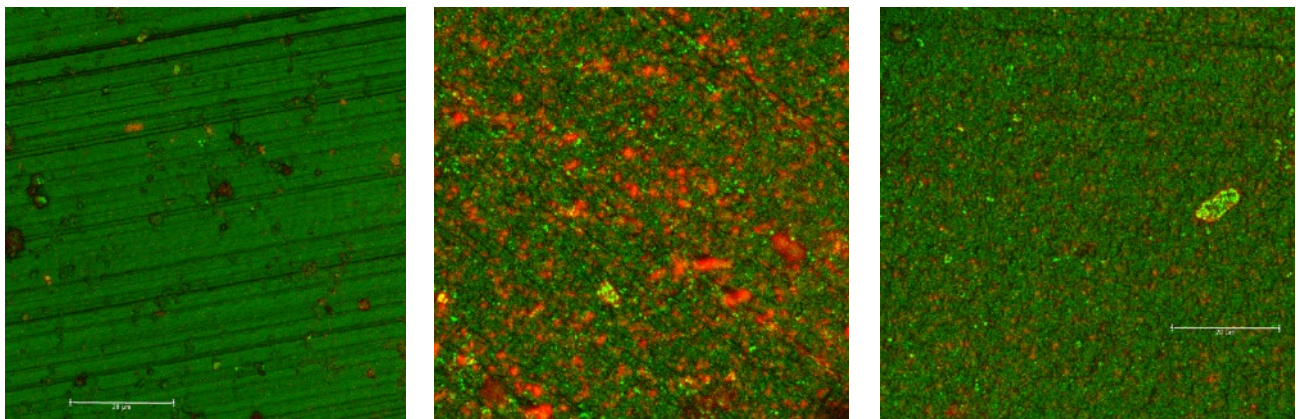
Fig. 24: Resumen de las estructuras de prueba del subprograma PE/PA6 (Ultramid B40LN)

Las tres estructuras de película definidas en la Figura 24 se elaboraron en una Varex II (sistema de película soplada enfriada al aire, Ø del inyector de 400 mm, BUR de 1:2.5, colapsado de 1400 mm dlf, rendimiento de 450 kg/h) por Windmüller & Hölscher bajo la utilización de perfiles de temperatura típicos para los polímeros individuales (tipos PE: aprox. 210, PA6: aprox. 250°C) y después se regeneraron en regranulados de PE/PA6 en RW Plast en un sistema de reciclado concebido el procesamiento de desechos de película derramables limitado de NGR (rendimiento de aprox. 350 kg/h, perfil de temperatura de las mezclas de PE/PA6 de 235–240°C, vacío máx. –1 bar, granulación subacuática). Los regranulados creados tienen humedades (superficiales) de entre 0.2 y 0.3 %, no se secaron adicionalmente, sino que se almacenaron provisionalmente en octabines con revestimientos normales de PE y se procesaron posteriormente sin otro secado previo después de diferentes periodos de almacenamiento. La Figura 25 representa algunos pasos del proceso de regranulación.



Fig. 25: Impresiones de S Gran 95 (des la izquierda: Suministro de material, unidad de corte, husillo)

Aquí también se puede demostrar y comparar muy bien la homogeneidad realizada durante la regranulación de las morfologías individuales mediante la microscopia de luz de contraste con la utilización de cortes con microtomo teñidos del regranulado. La Figura 26 muestra la comparación directa de la referencia PE pura, de la muestra no compatibilizada con proporción de PA6 de 30 %, y la variante de comparación previamente compatibilizada con cantidad análoga de PA6 en el regranulado.



FB0, PE de referencia

FB1, 30 % PA6

FB2, 30 % PA6, 5 % Fusabond E226

Fig. 26: Comparación de morfologías de regranolados (ver la nomenclatura Fig. 24)

El efecto altamente efectivo de una compatibilización previa (aquí 5 % Fusabond E226 en la película primaria) en altas concentraciones de PA en la mezcla (aquí 30 % PA6) también se demuestra en estas configuraciones de prueba de manera evidente y reproducible.

El componente central de protocolo de prueba CHI fue la formación de compuesto para las mezclas de materiales finales con énfasis en las fórmulas de «referencia» definidas CHI 5 y CHI 30 (ver Fig. 23). Estas pruebas se realizaron en la empresa Polymer Service GmbH en una extrusora de doble husillo (Leistritz). Para ello se utilizaron los siguientes tres granulados base: un material reciclado de poliolefina industrial (PCR, Ecoplast NAV 104) de una fracción de película real, basada de restos de película seleccionados de desechos plásticos domésticos mezclados; una mezcla de objetos nuevos de 70 % LLDPE/30 % LDPE análoga a la selección de tipos y una composición para las películas de salida a base de una combinación de PE/PA6 para la realización de las diluciones comunes estándares. Todas las mezclas se procesaron sin secado previo adicional a un perfil de temperatura previsto, el cual está determinado en el estándar CHI como representativo para la extrusión de fracciones de desechos de películas de PE^(#16).

La Figura 27 proporciona una impresión visual de la instalación de prueba y resume las condiciones del proceso.

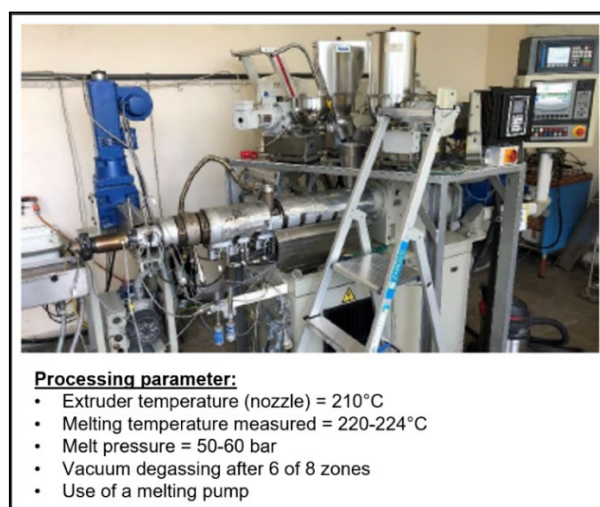


Fig. 27: Resumen de la extrusora y de las condiciones de procesamiento para la producción de compuestos

En la siguiente Tabla 3 se muestra un resumen detallado de las fórmulas para la realización de las pruebas clave definidas (consulte también las definiciones en las Fig. 23 y 24).

Tab. 3: Resumen de las fórmulas para las muestras clave CHI 5 y CHI 30

Nr.	Blend components				Composition		
	FB0* (%)	FB1 (%)	FB2 (%)	RECY** (%)	PA6 (%)	Comp# (%)	PCR RECY (%)
REF (PCR Recyclate)	-		-	100	0	0	100
CHI5: 30% PA6	-	5	-	95	1,5	0	95
CHI5: 30% PA6 + Comp	-	-	5	95	1,5	0,3	95
PE30: PE film	30	-	-	70	0	0	70
CHI30: 30% PA6	-	30	-	70	10	0	70
CHI30: 30% PA6 + Comp	-	-	30	70	10	1,6	70
CHI30: 15% PA6	15	15	-	70	5	0	70
CHI30: 15% PA6 + Comp	15	-	15	70	5	0,8	70

* Nomenclatura ver Fig. 24, ** Referencia de PCR: Ecoplast NAV 104, # Comp Fusabond E226

No hubo ningún problema en la formación de compuestos, ni con la humedad ni con la segregación o la falta de homogeneidad de otro tipo debido al perfil de temperatura representativo, pero reducida significativamente para el procesamiento de PA6. Además, los valores característicos medidos con relevancia técnica para el proceso se resumen en la Tabla 4.

Tab. 4: Resumen de los valores característicos físicos representativos de muestras de compuesto

Rezyklatblend	Extrusion	Tests of recyclates		Composition		
	Pressure-increase (%)	MFR (190°C/5kg)	Density (g/cm ³)	PA (%)	Comp# (%)	PCR RECY (%)
REF (PCR Recyclate)	51	2,63	0,934	0	0	100
PE30: PE film	42	2,36	0,93	0	0	70
CHI30: 30% PA6	30	1,86	0,947	10	0	70
CHI30: 30% PA6 + Comp	13	1,9	0,947	10	1,6	70
CHI5: 30% PA6/6.6 (C40L)	-	2,66	0,932	1,5	-	95
CHI30: 30% PA6/6.6 (C40L)	-	2,46	0,942	10	-	70

Comp Fusabond E226

El estándar de evaluación CHI-C8-PEF-1-2.0 utilizado en las pruebas aquí tratadas se orienta en la práctica real no solo en lo que respecta a la selección del material de selección, sino que también considera las aplicaciones relevantes con relación a las tecnologías usadas de manera estándar, es decir, las secuencias de proceso comunes.

Las muestras de material resumidas en la Tabla 3 fueron evaluadas tanto en lo que respecta a su aptitud para aplicaciones de moldeo por inyección (por ejemplo, una cubeta para construcción) como también para aplicaciones típicas de película soplada (por ejemplo, bolsas para basura, bolsas amarillas para basura plástica) (#17). Durante el proceso de moldeo por inyección se usaron directamente los materiales reciclados

disponibles CHI5 y CHI30 y para la elaboración final de película soplada se realizó un nivel de dilución adicional con objetos nuevos de PE en relación 1:1. Esto corresponde no solo al estado actual de la técnica, sino también al procedimiento practicado en la industria del reciclaje, y actualmente es indispensable para poder generar una calidad de material reciclado adecuado para película soplada de desechos plásticos domésticos combinados.

La Figura 28 ilustra las propiedades mecánicas representativas, investiga en los cuerpos de moldeado por inyección estandarizados y al mismo tiempo muestra la base de evaluación para las pruebas existentes en lo referente a su utilización para aplicaciones de moldeado por inyección.

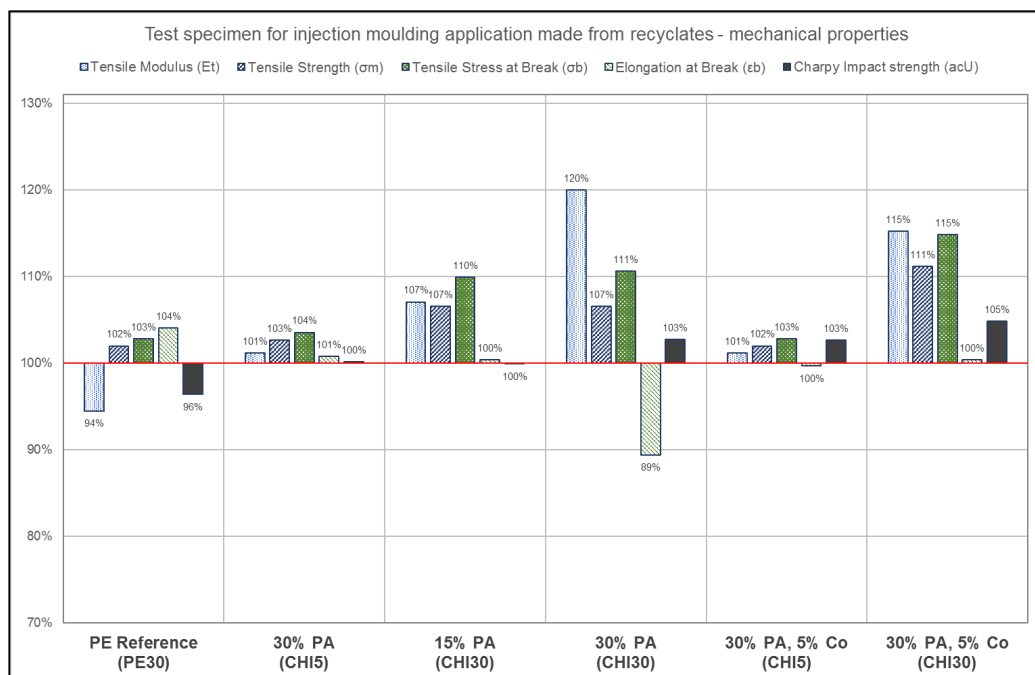


Fig. 28: Valores característicos mecánicos de diversas muestras de material reciclado, medidos en los cuerpos moldeados por inyección

Mientras que las muestras de CHI 5 pasaron las pruebas en ambos casos (con y sin Fusabond E226), este fue el caso en las muestras de CHI 30 solo para la variante compatibilizada con concentración de salida de PA6 del 30 %. De las muestras de CHI 30 probadas sin compatibilizante ya incorporado, solo la variante con un nivel de salida de 15 % PA6 pasó la prueba, mientras que la versión de 30 % muestra valores de alargamiento a la rotura significativamente peores y por ello no pasó la prueba. Estos resultados confirman los hallazgos de la fase de investigación interna (ver la P. 11/12 de esta publicación) según los cuales a partir de aproximadamente 10 % de proporción de poliamida en el flujo de material de PE, el uso de un compatibilizante para la realización de una morfología homogénea aprovechable de la mezcla de polímeros resultante es absolutamente necesario.

Un resumen sobre el amplio programa de pruebas para la generación de monopelículas sopladas de materiales reciclados al 100 % de diversas composiciones excedería los límites de la presente publicación. Los detalles al respecto se encuentran en el reporte del proyecto^(#18). Las Figuras 29a–c ofrecen ejemplos de algunas impresiones ópticas representativas del procesamiento de película soplada.

Mientras que las concentraciones de PA6 de <math><10\%</math> con temperaturas de extrusión de PE típicas de aproximadamente



Fig. 29a–d: Óptica de la burbuja de monopelícula (temperatura de fusión):
a) 5 % PA6 (

Las Figuras 30 a 32 muestran de forma complementaria la morfología de diferentes monopelículas sopladas usando la microscopia de contraste comprobada en cortes transversales teñidos de la película de material reciclado respectivo. Aquí también se representa convincentemente y de forma ya discutida y comprobada (ver por ejemplo, las Fig. 10–12 o 14–16) la influencia efectiva de la dilución y/o la compatibilización en las morfologías de las mezclas de PE/PA obtenidas. Resulta interesante que también en la muestra de referencia oficial libre de PA (material de PCR, Fig. 30) son visibles dominios rojos en la mitad derecha de la representación de fluorescencia, que se pueden asociar con las proporciones de polímero polares (por ejemplo, PA) y que definitivamente no representan ningún PE o PP.

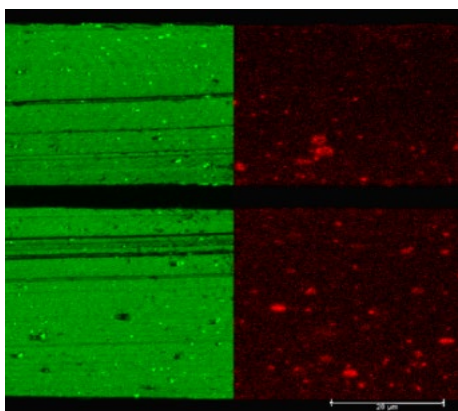


Fig. 30: Material reciclado de PCR de REF (0 % PA6)

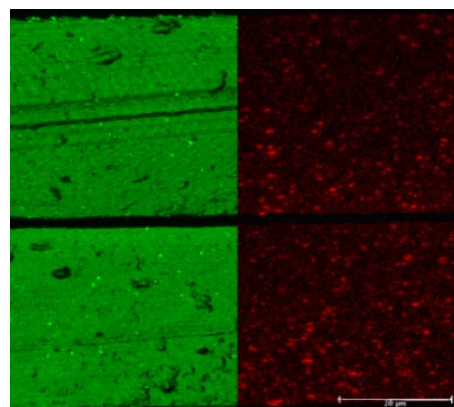


Fig. 31: CHI 5-30 % PA6 (0.75 % PA6)

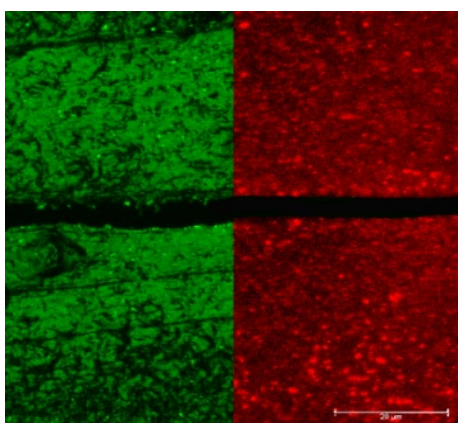


Fig. 32: CHI 30-30 % PA (5 % PA6)

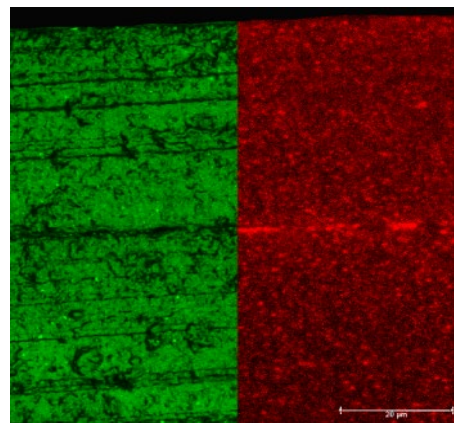


Fig. 33: CHI 30-30 % PA + Comp (5 % PA6)

En el marco de la elaboración de película soplada se volvieron a mezclar las muestras de material reciclado formado en compuestos (ver las fórmulas en la Tabla 3) con objetos nuevos de PE frescos en relación 1:1. Esto corresponde tanto al método de evaluación estandarizado^(#17), como al estado de la técnica que se practica en la industria del reciclaje. De ello resultan las concentraciones de poliamida que se indican en las Figuras 29 hasta 33, las cuales corresponden a la monopelícula elaborada según ambos pasos de dilución mencionados.

Un resumen comparable de los valores característicos mecánicos representativos, inclusive la resistencia de sellado de las muestras de película soplada de la bolsa elaborada se encuentra en la Figura 34.

El resumen comparativo de diversas mezclas con contenido de PA en la Fig. 34 vuelve a ilustrar que en la comprobación de concentraciones de PA de <10 % también sin uso de un compatibilizante adicional, se midieron excelentes características mecánicas en las películas sopladas resultantes.

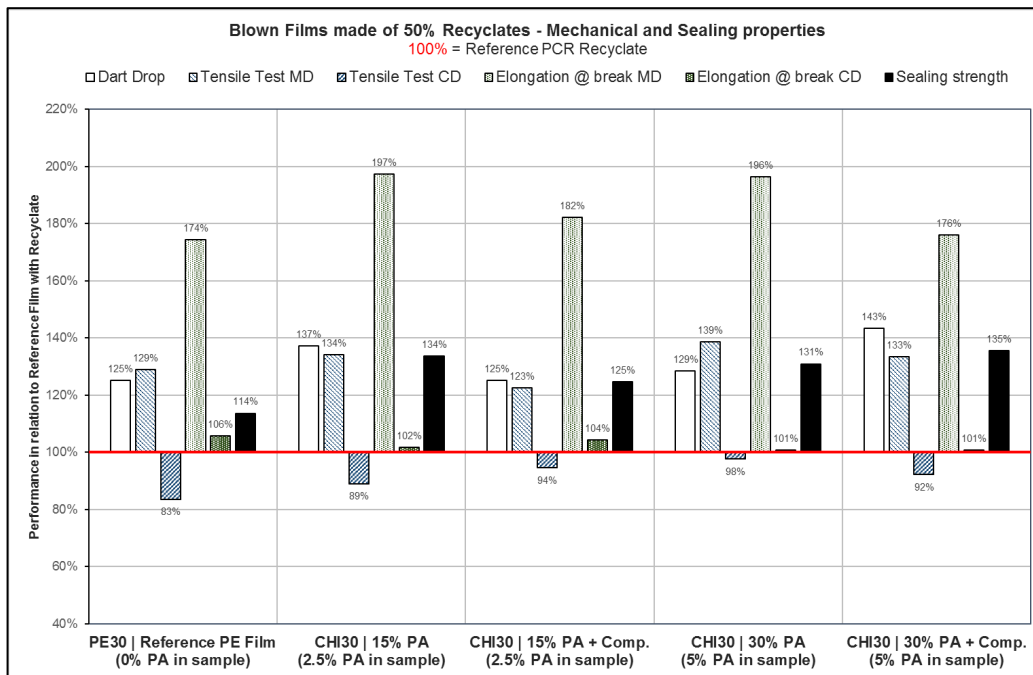


Fig. 34: Valores característicos mecánicos de diferentes muestras de material reciclado, medidos en películas sopladas

Una prueba muy importante es la estanqueidad o la resistencia de sellado de las películas de material reciclado sellado, que también es un componente del estándar CHI para la evaluación de las calidades de las películas sopladas (#19). Para ello se sellaron las muestras de película de prueba en bolsas con un ancho de costura de sellado de 2.4 mm y después se llenaron de conformidad con su diámetro de 11 cm y una altura de llenado de 20 cm con aproximadamente 1.8 l de agua. Se colgaron las bolsas llenadas y se observaron durante por lo menos 10 minutos para ver si salía agua a causa de fugas o si se rompía eventualmente la costura de sellado.

Si salen menos de dos gotas de agua por minuto, se considera que el material ha pasado la prueba. Todas las películas sopladas probadas pasaron esta prueba de estanqueidad, independientemente de la proporción de poliamida o compatibilizante. La siguiente Tabla 5 proporciona un resumen de los resultados de prueba de las muestras medidas.

Tab. 5: Prueba de estanqueidad de monopelículas con contenido de material reciclado: resumen

Recyclate blend in mixture*	Composition			Leak test (drops/min)
	PA (%)	Comp# (%)	PCR RECY (%)	
REF (PCR Rezyklat)	0	0	50	0
CHI5: 30% PA6	0,8	0	47,5	0
CHI5: 30% PA6 + Comp	0,8	0,15	47,5	0
PE30: PE film	0	0	35	0
CHI30: 30% PA6	5	0	35	1
CHI30: 30% PA6 + Comp	5	0,8	35	0
CHI30: 15% PA6	2,5	0	35	0
CHI30: 15% PA6 + Comp	2,5	0,4	35	0
CHI100**: 30% PA6 + Comp	15	2,5	0	0
CHI5: 30% PA6/6.6 (C40L)	0,8	0	47,5	0
CHI30: 30% PA6/6.6 (C40L)	5	0	35	1

* mezclado respectivamente 50 % con 50 % de objetos nuevos de PE, ** muestra base a temperatura de extrusión de +20°C (235°C) para comparación

Las copoliamidas de PA6 y PA6.6, las llamadas copoliamidas aleatorias PA6/6.6 tienen un punto de fusión de grano significativamente reducido en comparación con la poliamida más importante, la PA6. Esto ocasiona no solo una cristalización más lenta y un contenido de grano menor en la película elaborada (con una velocidad de enfriamiento comparable durante el procesamiento), sino también mejores características viscoelásticas, como la resistencia a la punción, viscosidad y dilatación. La Figura 35 muestra la correlación entre el contenido de comonómeros y los puntos de fusión resultantes de ello de las variantes de copoliamida. Todas las copoliamidas de PA6/6.6 técnicamente disponibles tienen puntos de fusión entre 182 y 196°C.

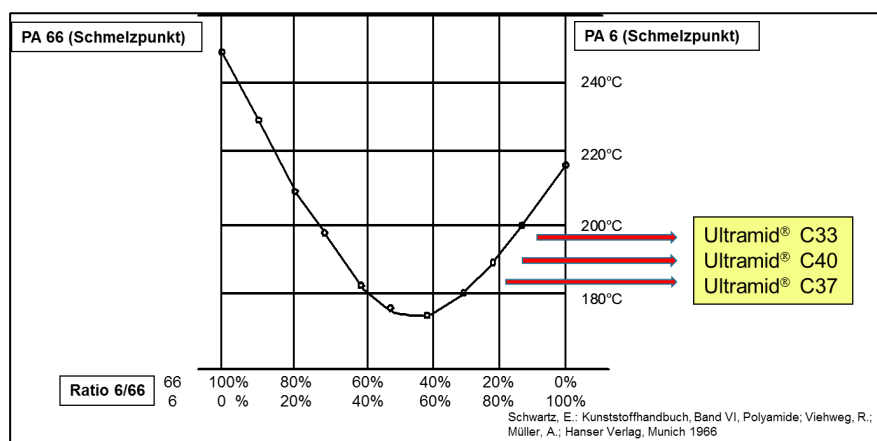


Fig. 35: Correlación de los puntos de fusión de las copoliamidas de PA6/6.6

De manera que varios factores indican un procesamiento y una dispersión más sencillas en una matriz de PE: Encajan muy bien en el perfil de temperatura común en la extrusión de 180–210°C; debido a la baja proporción de granos se funden más rápido y se pueden dispersar más fácilmente, además de que proporcionan mejores características viscoelásticas en el flujo de película de desechos de PE.

Por eso se evaluaron dos copoliamidas de PA6/6.6 representativas con un proceso de prueba ligeramente simplificado. Ultramid C33 (punto de fusión 196°C, viscosidad media) y Ultramid C40L (punto de fusión 189°C, viscosidad alta) se dispersaron también con una concentración de 30 % en combinación con 15 % de un agente adherente comparable en una matriz de PE. Pero en lugar de las películas multicapa regranuladas, se elaboró un «compuesto origen» al 30 % el cual, como resultado del proceso análogo de conformidad con CHI-C8-BFPE-2.0 (#17) y mediante mezclas de prueba CHI 5 y CHI 30, se procesó, por un lado en cuerpos de moldeado por inyección y por otro lado, se combinó con otro nivel de dilución para procesarlo en monopelículas finales. La evaluación de los valores característicos mecánicos de las monopelículas sopladas elaboradas fue positiva, como se esperaba, al igual que la de las mezclas evaluadas con contenido de PA6.

Los ejemplos representativos de los distintos resultados de medición o relaciones de procesamiento se integraron en las Figuras y Tablas respectivas; por ejemplo la impresión óptica de una monopelícula soplada en la Fig. 29d, los valores de espesor y MFI en la Tabla 4, así como los valores de estanqueidad de las bolsas elaboradas en la Tabla 5.

Finalmente, las consideraciones sobre una posible absorción de humedad de desechos con contenido de PA o material reciclado deben complementar las investigaciones aquí presentadas.

Con respecto a la evaluación de la capacidad de reciclaje de películas de multicapa de PE/PA, independientemente de si están coextruidas mediante un agente adherente o si se plastifican con un pegamento, siempre se aducirá el argumento de la absorción de agua de las poliamidas como criterio de fallo rotundo. Sin embargo, en este caso se trata de dos aspectos distintos:

1. Las hojuelas de películas con contenido de PA absorben demasiada humedad durante los niveles de lavado y separación por densidad en el transcurso del proceso de reciclaje, de manera que ya no se garantiza un secado efectivo en el proceso de reciclaje normal. Esto a su vez ocasiona problemas en la elaboración de materiales reciclados, además de causar una calidad peor.
2. Los materiales reciclados con contenido de PA absorben tanta humedad bajo las condiciones de almacenamiento comunes que ya no es posible procesarlos finalmente en artículos de moldeado por inyección y tampoco en especial en películas sopladas.

Sobre el primer aspecto es posible determinar que el tiempo de permanencia en el paso de lavado o de separación por densidad no es suficientemente largo para permitir una migración completa del agua en las capas de PA, ya que se encuentran rodeadas principalmente por capas de PE. De manera que esta humedad presente se trata en primer plano de humedad superficial, la cual ya fue eliminada en gran parte en el proceso de secado también integrado antes de la extrusión. Además, con la técnica actual las extrusoras de reciclaje disponen de desgasificaciones (de vacío), que se utilizan adicionalmente para la eliminación de componentes volátiles.

La Tabla 6 muestra la absorción de humedad de los regranulados de PE/PA6 con proporciones muy altas de PA6 (20 o 30 %) durante el almacenamiento de agua directo de una hora (!). Este sería teóricamente el peor caso, el cual en la práctica es sumamente improbable.

Tab. 6: Absorción de humedad de diferentes granulados durante un almacenamiento de agua de una hora

Nr.	Typ	Rezept	Moisture (%)	
			start point	1h in water (23°C)
FB0	regranulate	PE	0,093	0,1
FB1	regranulate	30%PA6/PE	0,11	0,3
FB2	regranulate	30%PA6/PE + Comp	0,11	0,31
B40LN	virgin PA6	PA6 (B40LN)	0,1	0,65



Respecto al segundo aspecto es posible determinar que las plantas de reciclaje generalmente disponen de granulaciones subacuáticas con enfoque a los materiales reciclados de película a base de PE. Esta tecnología elabora un granulado esférico sin bordes de corte visibles. En el presente estudio se pudo demostrar que las proporciones de PA forman los llamados dominios en la matriz de PE del material reciclado que ya están completamente rodeados de PE hidrófobo. A causa de la buena dispersión de la baja proporción de PA ($\ll 5\%$) en los materiales reciclados de PE relevantes, en la práctica en combinación con la geometría de un granulado esférico, la absorción de humedad se dificulta durante el almacenamiento bajo condiciones ambientales comunes. Por lo tanto, no representa ningún riesgo para el procesamiento posterior en productos finales.

Algunos de los materiales se almacenaron durante las investigaciones por periodos prolongados bajo diferentes condiciones climáticas en unidades de embalaje estándares (cajas de cartón con revestimientos simples de PE), pero nunca se secaron. Sin embargo, este tema y el planteamiento teórico aquí presentado será examinado en detalle mediante otras series de pruebas, en parte bajo la consideración de ciclos de almacenamiento más prolongados, con materiales reciclados de PE/PA realistas.

4. Conclusiones y perspectivas

La reciclabilidad de la PA como material en general y la capacidad de reciclaje de estructuras de película de PE con contenido de PA en especial, se pudieron demostrar de manera reproducible. Esto es válido independientemente del procedimiento en detalle y de la calidad de las muestras de referencia utilizadas tanto para la poliamida 6 (PA6) como para la copoliamida de PA6 y PA6.6 (PA6/6.6).

Dependiendo de la concentración de poliamida existente en la mezcla respectiva, se deben cumplir diferentes condiciones marco, en donde en especial el límite de dispersión de 10 % en el material reciclado juega un papel central. En un flujo de reciclaje común de desechos domésticos es muy poco probable que se logre este límite incluso aproximadamente. Si no se atiende este aspecto, es posible lograr una homogenización relativa simple en una matriz de PE debajo de este valor límite. Por encima de la marca de 10 %, es obligatorio el uso de un compatibilizante para la realización de una morfología de mezcla homogénea. La variante más elegante de la incorporación de un compatibilizante es la integración en una película primaria multicapa, la llamada compatibilización previa. Pero también mediante la incorporación durante la regranulación o justo antes del procesamiento final en una aplicación nueva a base de material reciclado es posible incorporar el compatibilizante mediante una mezcla previa simple («sal y pimienta») y la dosificación directa de esta mezcla.

El resultado principal de las investigaciones sistemáticas de conformidad con el estándar CHI por el Institut cyclos-HTP es la confirmación oficial de la reciclabilidad y la capacidad de reciclaje mediante, hasta ahora, cinco certificados, así como la utilización práctica de estas nuevas directivas de evaluación para la evaluación de la capacidad de reciclaje de estructuras multicapa coextruidas con contenido de PA. La nueva clasificación de capas de PA en estructuras coextruidas en el estándar CHI se realiza bajo la consideración de requisitos aquí descritos e independientemente del estado actual de la clasificación en las directivas de recomendaciones y las guías de diseño de las más diversas instituciones.

Las Figuras 36 y 37 muestran los certificados que confirman la reciclabilidad tanto de la PA6 (Fig. 36), como también la de las copoliamidas de PA6/6.6 con puntos de fusión de <200°C (Fig. 37).

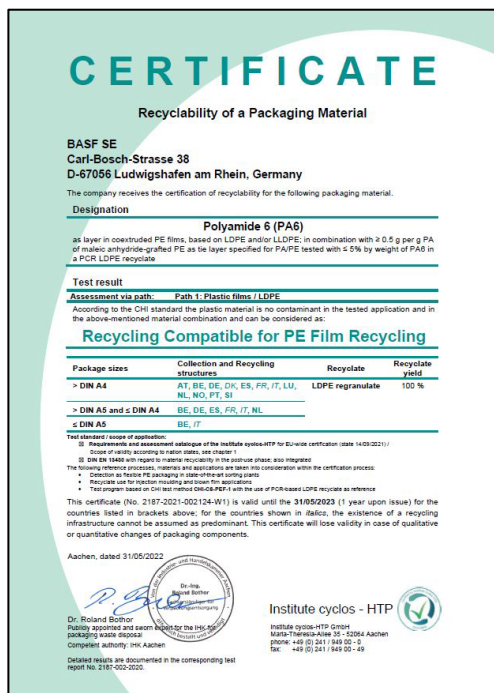


Fig. 36: Certificado de reciclabilidad de PA6 Fig. 37: Certificado de reciclabilidad de PA6/6.6



Las Figuras 38 a 40 muestran los certificados que confirman la capacidad de reciclaje de las películas a base de PE con ambos grupos de poliamidas mencionados como capas coextruidas, en las que hay diferentes niveles dependiendo de la estructura de la película o de la fórmula utilizadas. Respecto a la confirmación de una capacidad de reciclaje del 100 % en el caso de presencia de un compatibilizante en la película primaria, se demostró la posibilidad de realización con la utilización de PA6 en el marco de las investigaciones y se confirmó mediante un certificado relacionado. La transferibilidad de los resultados a las copoliamidas PA6/6.6 es evidente, considerando los puntos de fusión bajos, los bajos niveles de cristalización, así como el éxito de homogenización comparable demostrada en el marco de las investigaciones en el procesamiento de mezclas de PE/PA no compatibilizadas previamente. Por eso la transferibilidad de los resultados fue examinada y confirmada solo por puntos.



Fig. 38 Certificado de capacidad de reciclaje PE/PA ≤ 30 % PA6



Fig. 39: Certificado de capacidad de reciclaje PE/PA ≤ 30 % PA6, compatibilizada



Fig. 40: Certificado de capacidad de reciclaje PE/PA ≤ 30 % PA6/6.6

En el marco de las investigaciones se pudo demostrar evidentemente que tanto la PA6 como las copoliamidas de PA6/6.6, en relaciones de cantidades realistas, se pueden tolerar sin problema y sin trabajo adicional en el flujo de películas de PE correspondientes en el reciclaje mecánico de la fracción de película de LDPE. Para refundir principalmente las mezclas de materiales con contenido de PE se pudieron utilizar los perfiles de temperatura comunes (180–210°C) e incluso en los regranulados con un alto contenido de PA6 no fue necesario un secado adicional antes o durante el procesamiento posterior.

Se comprobó el caso realista con un contenido bajo de películas de PE/PA mediante mezclas de material reciclado con una proporción de película de PE/PA de 5 % y una proporción de PA de menos de 2 % en el flujo de desechos de películas de PE. Ahí se demostró que es fundamentalmente posible una dispersión homogénea de la partícula de PA en la matriz de PE sin adición de compatibilizantes.

Las concentraciones de agente adherente contenido en las películas multicapa coextruidas funcionan ya aquí como compatibilizante «diluido» en sentido positivo y garantizan además una morfología estable de la mezcla de polímeros resultante para una capacidad de dispersión practicable.

En el peor caso posible de una proporción de película de PE/PA muy elevada del 30 % y una proporción de PA de máximo 10 %, es básicamente necesario incorporar un compatibilizante para unificar una mezcla incompatible de componentes de PE y PA en una mezcla homogénea estable. Con base en el resultado bajo estos requisitos, se deben evaluar las capas de poliamidas en estructuras coextruidas con agente adherente y compatibilizantes en proporciones especificadas incluso como material reciclable en reciclaje mecánico, ya que evidentemente en este caso proporcionan una contribución positiva a la calidad del material reciclado.

Estas declaraciones fundamentales no solo se reprodujeron varias veces y con diferentes fórmulas de películas o tipos y concentraciones de poliamidas, sino que son coherentes también con otras investigaciones que se tienen actualmente, realizadas por ejemplo por fabricantes de plásticos particulares. Como ejemplos representativos hay que mencionar la evaluación de una película de 5 capas de PE/PA simétrica con una copoliámidas de PA6/6.6 integrada por RecyClass^(#19), además de una investigación sobre la influencia de PA o PP en el polietileno, realizada por encargo de RecyClass en el Instituto tecnológico del plástico español, AIMPLAS^(#20) así como los estudios realizados por fabricantes de materias primas sin considerar^(#21), pero también considerando diferentes compatibilizantes^(#22).

De manera que hasta ahora se tienen resultados técnicos fiables y diversos que desmienten la clasificación indicada y mencionada al principio sobre las poliamidas en general como impurezas incapaces de ser recicladas y que establecen una base sólida para una nueva evaluación para estas clasificaciones.

Los hallazgos de las investigaciones en combinación con las características de los polímeros de barrera permiten concluir que la tolerancia de la poliamida es más alta que la de EVOH, la cual es considerada aceptable para el reciclaje oficialmente de conformidad con el estándar mínimo.

Es notable la evidencia de proporciones significantes de PA y EVOH en materiales reciclados de LDPE comerciales «oficialmente libres de PA». La clasificación NIR practicada está dirigida más hacia la identificación de poliolefinas y sus enriquecimientos en las fracciones objetivo respectivas y menos hacia la expulsión de componentes de poliamida. De manera que los resultados de las investigaciones presentes apoyan la aceptación oficial posterior de las estructuras de películas multicapa con contenido de PA en un proceso de reciclaje mecánico que ya se está llevando a cabo.

En el estándar de requisitos y de evaluación del Institut cyclos-HTP se llevará ahora a cabo la siguiente evaluación de poliamidas en las películas de embalaje a base de PE.

Las capas de película coextruida de poliamida 6 (PA6) o copoliámidas 6/6.6 (PA6/6.6) son «compatibles en reciclaje para el reciclaje de películas de PE» en materiales reciclados para aplicaciones de moldeado por inyección y película soplada cuando se cumplen los siguientes requisitos:

- Uso de PA en combinación con un PE injertado de anhídrido maleico (MAHg) como capa de agente adherente en una relación de ≥ 0.5 g HV por g de PA en una película coextruida
- El agente adherente debe estar especificado por el fabricante para el uso en la coextrusión de PA y PE.

Las películas de embalaje con una capa de poliamida 6 (PA6) son «completamente capaces para el reciclaje» cuando se cumplan todos los requisitos siguientes:



- Uso de PA6 en combinación con un PE injertado de anhídrido maleico como capa de agente adherente en una relación de ≥ 0.5 g HV por g de PA en una película coextruida
- La estructura de la película debe contener adicionalmente un medio de compatibilización como por ejemplo, Dow Fusabond E226 (o similar) en una proporción de ≥ 0.15 g por g de PA.

Esto es válido para estructuras de películas sin colores de impresión u otros componentes que afecten la capacidad de reciclaje. Se realizaron pruebas a los materiales correspondientes con ≤ 30 de % de peso de PA6 en películas de PE coextruidas, basadas en LDPE y LLDPE.

Se formuló una recomendación correspondiente para consideración en el estándar mínimo.

Además, ya se están realizando algunos trabajos adicionales sobre los temas de investigaciones a largo plazo de la absorción de humedad bajo diversas condiciones, de estructuras de películas multicapa coextruidas a base de PE/PA/EVOH y PA/PP, así como estructuras de composición plastificada con contenido de PA, y otros se tienen previstos. Se informará oportunamente sobre los resultados esperados en el momento adecuado.



5. Bibliografía/referencias

- #1) Diversos estudios de mercado AMI Ltd., Bristol, RU, 2015 y 2019
- #2) «Estándar mínimo para la medición de la capacidad de reciclaje de embalajes sujetos a participación en el sistema de conformidad con el Artículo 21 (3) de la Ley de Embalaje»; Fundación de la Agencia Central del Registro de Embalaje Alemana, 09/2021
- #3) <https://recyclclass.eu/recyclability/online-tool/>: pruebe la reciclabilidad de su embalaje plástico
- #4) www.cotrep.fr: Notificación general 70 «Impacto de la PA en la regeneración de embalaje doméstico flexible de PE», 12/2021
- #5) <https://recyclclass.eu/guidelines/natural-pe-flexible-films>;
<https://recyclclass.eu/guidelines/coloured-pe-flexible-films>
- #6) <https://guidelines.ceflex.eu>: Lineamientos D4ACE: Introducción, 06/2020
- #7) www.plastics.ellenmacarthurfoundation.org/upstream: Innovaciones corriente arriba: Guía para soluciones de embalaje
- #8) Guía para embalajes sostenibles, versión 2.0, Aldi/Reclay Group, 2020
- #9) <https://i2.wp.com/www.circularonline.co.uk/wp-content/uploads/2020/03/Screenshot-2020-03-05-at-09.59.57.png?ssl=1>, Part of Tesco's 2 4R strategy
- #10) Valores empíricos/estudios de mercado BASF SE (fórmulas de película 2016, mezclas de reciclaje 2019/2020)
- #11) Illing, G.: Sistemas de varios componentes macromoleculares. Aleaciones de PA y PO resistentes al impacto, una contribución para la explicación de estructuras Química Molecular Aplicada 95, 1 (83-108) 1981
- #12) DE19502819 «Composición de moldeo de PA 6 duro producida de materiales totalmente reciclados»; Grützner, R. E.; Koine, A. (1996)
- #13) Jiang C.; Filippi S.; Magagnin P.: Precursores de compatibilizantes reactivos para mezclas de LDPE/PA 6, parte II: Polietilenos injertados de anhídrido maleico. Polímero 44, 8 (2411-2422) 2003
- #14) Proyecto REFLEX, Informe final 2016
- #15) Estudio de mercado Conversio, realizado por encargo de BASF SE, 2018
- #16) www.cyclos-htp.de: Estándar CHI-C8-PEF-1 «Prueba de compatibilidad de aplicación de reciclaje para embalaje flexible a base de polietileno (PE)»
- #17) www.cyclos-htp.de; CHI-C8-BFPE-2.0 «Preparación y aplicación de películas sopladas a base de PE»
- #18) Informe final «Reciclaje mecánico de películas de embalaje multicapa a base de PE y PP con poliamida»; Institut cyclos-HTP GmbH, Aquisgrán 09/2021
- #19) <https://recyclclass.eu/wp-content/uploads/2021/03/2020-PO-011-UBE-technology-approval-letter.pdf>, 2021
- #20) <https://recyclclass.eu/news/recyclability-of-flexible-polyethylene-with-pp-pa-novel-findings>, 2021
- #21) <https://ube.es/wp-content/uploads/2021/03/PIP-02-21-025-v2.pdf>, Plásticos en embalaje 2021; Reciclaje de películas multicapa que contienen poliamidas, presentación conjunta de BASF y Ube, Asamblea General de CEFLEX 03/2021
- #22) Evaluación de la reciclabilidad de PA, Evaluación de películas, Dow, 2021