

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 488**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

C08L 31/04 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2008 E 08834483 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 2194093**

54 Título: **Composición de resina, composición de resina de moldeo preparada mediante el uso de la misma, laminados, y procedimientos para la producción de laminados**

30 Prioridad:

25.09.2007 JP 2007247908

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

20.09.2013

73 Titular/es:

**THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY
CO., LTD. (100.0%)**

**2-4, Komatsubara-cho, Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-0018, JP**

72 Inventor/es:

**NINOMIYA, KENJI;
KIDA, KANAME y
MATSUMURA, YOSHITAKA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 423 488 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

Composición de resina, composición de resina de moldeo preparada mediante el uso de la misma, laminados, y procedimientos para la producción de laminados

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una composición de resina (II) que comprende una composición de resina (I) que se mezcla con un laminado de restos (un material de desecho tal como residuos y márgenes de los extremos de los productos y productos defectuosos que se producen durante la producción de los productos, y los residuos de productos moldeados/formados después de su uso en diversas aplicaciones) que incluye una capa de una resina de poliolefina y una capa de copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado para el reciclado del laminado de restos para mejorar la formabilidad por fusión del material reciclado resultante. La invención se refiere además a un laminado y a un procedimiento para producir laminado.

Antecedentes en la técnica

- 15 Convencionalmente, un laminado que incluye una capa de una resina de poliolefina tal como un polietileno o un polipropileno y una capa (en lo sucesivo en el presente documento a veces abreviado como "capa de EVOH") de un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (en lo sucesivo en el presente documento a veces abreviado como "EVOH") excelente en la propiedad de barrera gaseosa se forma en películas, láminas, tazas, bandejas, botellas y similares, que se usan comercialmente para diversas aplicaciones con las propiedades ventajosas del laminado y, en particular, se emplean como materiales para embalaje de alimentos y fármacos. Cuando los productos mencionados anteriormente se forman a partir del laminado que incluye la capa de resina de poliolefina y la capa de EVOH, se produce un material de desecho tal como residuos y márgenes de los extremos, y productos defectuosos. Además, se producen residuos de los productos formados después de su uso en diversas aplicaciones. Estos restos suponen de un 50 a un 30 % (porcentaje de área) del laminado original. Por lo tanto, los restos se reciclan para formarse por fusión en una capa reciclada (que es la denominada capa de remolido y, en la presente invención, a veces se denomina "capa de remolido") que sirve como al menos una capa de un laminado. La técnica de reciclado es industrialmente útil para la reducción de desechos industriales y para la economía, y se emplea en aplicaciones prácticas.

- 20 Sin embargo, la compatibilidad entre la resina de poliolefina y el EVOH es baja. Por lo tanto, cuando un laminado de restos que incluye la capa de resina de poliolefina y la capa de EVOH se funde de nuevo para reutilizarse como material para una capa de remolido, la resina de poliolefina y el EVOH no se mezclan adecuadamente el uno con el otro. Por lo tanto, es probable que se produzca un producto de separación de fase (acumulación en el dado), y a menudo se incorpora en el producto formado. Esto da como resultado la formación de ojos de pez y agujeros en el producto formado y la formación de patrones de onda en la superficie del producto formado.

Una técnica conocida para mejorar la compatibilidad que causa la acumulación en el dado y la mala apariencia es mezclar un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado que tiene un mayor contenido de etileno (véanse los Documentos de Patente 1 a 3).

- 35 El copolímero de etileno-acetato de vinilo se abrevia en el presente documento como EVA. El producto de saponificación de EVA que tiene mayor contenido de etileno como se ha identificado anteriormente es altamente compatible con las poliolefinas. Más específicamente, el producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno es un producto de saponificación de copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido de etileno no inferior a un 70 % en moles.

- 40 Por otra parte, el EVOH es un producto de saponificación de polímero de etileno-acetato de vinilo (producto de saponificación de EVA) que tiene un contenido de etileno intermedio y una excelente propiedad de barrera gaseosa. Más específicamente, el EVOH es un producto de saponificación de copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido de etileno de un 10 a un 60 % en moles.

- 45 Los inventores de la presente invención examinaron los procedimientos desvelados en los Documentos de Patente 1 a 3, y descubrieron que estos procedimientos son relativamente eficaces para resolver los problemas asociados con la mala compatibilidad entre la resina de poliolefina y el EVOH, pero conducen a un problema tal que las capas de remolido resultantes están coloreadas de amarillo o rojo. Para eliminar la coloración, los inventores han intentado emplear una menor cantidad del producto de saponificación de EVA que contiene mayor contenido de etileno. Sin embargo, el efecto de compatibilización resulta perjudicado, de modo que los problemas asociados con la compatibilidad (acumulación en el dado y mala apariencia) se solucionan insuficientemente.

Por otra parte, se ha propuesto una composición de resina que incluye una resina base que contiene un EVA y un producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno como modificador para mejorar la compatibilidad de la capa de remolido (véase el Documento de Patente 4). Incluso con el uso de esta composición de resina, el problema asociado con la coloración aún no queda resuelto.

- 55 Documento de Patente 1: JP-A-HEI3(1991)-215032
Documento de Patente 2: JP-A-HEI3(1991)-72542

Documento de Patente 3: JP-A-HEI3(1991)-72539

Documento de Patente 4: JP-A-2002-234971

- 5 El documento EP 0 425 820 A2 desvela una composición de resina que comprende de un 60 a un 95 % en peso de un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido de etileno de un 20 a un 65 % en moles y un grado de saponificación del componente de acetato de vinilo de al menos un 96 %, de un 4,5 a un 39,5 % en peso de un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido de etileno de un 60 a un 98 % en moles, y al menos un 0,5 % en peso de un producto saponificado de un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido de etileno de un 68 a un 98 % en moles y un grado de saponificación del componente de acetato de vinilo de al menos un 20 %, siendo la proporción de incorporación de (C) basado en la suma de (B) y (C) no superior a un 38 % en peso.
- 10 El documento de Patente de Estados Unidos N° 5 409 973 se refiere a una composición de polímero que incluye almidón desestructurado y un copolímero seleccionado entre el grupo que consiste en etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido molar de acetato de vinilo de un 5 a un 90 %, etileno-acetato de vinilo modificado que tiene de un 5 a un 90 % de grupos acetato hidrolizados, etileno-acrilato de glicidilo, etileno-metacrilato de metilo, etileno-anhídrido maleico y las mezclas de los mismos.

15 **Divulgación de la invención**

Problemas a resolver por la invención

- 20 A la vista de lo expuesto anteriormente, es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de resina (II) que comprende una composición de resina (I) que modifica un laminado de restos (un material de desecho tal como residuos y márgenes de los extremos de los productos y productos defectuosos que se producen durante la producción de los productos, y los residuos de productos moldeados/formados después de su uso en diversas aplicaciones) que incluye una capa de resina de poliolefina y una capa de EVOH para el reciclado del laminado de restos que evita la coloración de un producto formado a partir del material reciclado resultante y la acumulación en el dado y mejorara la apariencia del producto formado, y proporcionar un laminado, y un procedimiento para la producción de un laminado.

Medios para resolver los problemas

- 25 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición de resina (II) que comprende: un laminado de restos que incluye una capa de una resina de poliolefina (D) y una capa de un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (E) que tiene un contenido de etileno de un 10 a un 60 % en moles; y una composición de resina (I) que se usa para la modificación del laminado de restos que incluye una capa de resina de poliolefina (D) y una capa de un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (E) que tiene un contenido de etileno de un 10 a un 60
- 30 % en moles que comprende: un copolímero de etileno-acetato de vinilo sin saponificar (A) que tiene un contenido de acetato de vinilo de un 1 a un 60 % en moles y que tiene un caudal de fusión de 0,1 a 100 g/10 minutos a 190 °C con una carga de 2160 g; y un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) que tiene un contenido de etileno no inferior a un 70 % en moles; en la que el componente (B) está presente en una proporción de 1 a 30 partes en peso basado en 100 partes en peso del componente (A), y en la que el componente (A) y el componente (B) están presentes
- 35 en una proporción total de un 70 a un 100 % en peso basado en el peso total de la composición de resina.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un laminado que comprende al menos una capa compuesta por la composición de resina (II).

- 40 De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para la producción de un laminado, que comprende las etapas de: fundir por amasado la composición de resina (II) que se ha descrito anteriormente; y formar un laminado que incluye al menos una capa compuesta por la composición de resina (II).

- 45 Los inventores de la presente invención realizaron estudios exhaustivos para proporcionar una composición de resina de modificación (II) que evite la coloración, elimine la acumulación en el dado y mejore la apariencia del producto formado. En el curso de los estudios, los inventores sugirieron la idea de usar el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) que tiene un contenido de etileno no inferior a un 70 % en moles (en lo sucesivo en el presente documento a veces denominado "producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno") en combinación con el EVA (A), y realizaron estudios adicionales. Como resultado, los inventores descubrieron que el objetivo mencionado anteriormente se puede conseguir ajustando la proporción del producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) en un intervalo específico basado en el EVA (A), y lograron la presente invención.

- 50 En la presente invención, la capa de la resina de poliolefina (capa de resina de poliolefina) significa una capa compuesta principalmente por resina de poliolefina, y la capa de resina de poliolefina puede estar compuesta completamente por la resina de poliolefina. Por ejemplo, la capa de resina de poliolefina puede contener la resina de poliolefina en una proporción de un 70 a un 100 % en peso. La capa del EVOH (capa de EVOH) significa una capa compuesta principalmente por el EVOH, y la capa de EVOH puede estar compuesta completamente por el EVOH. Por ejemplo, la capa de EVOH puede contener el EVOH en una proporción de un 70 a un 100 % en peso.

55

Efectos de la invención

La presente invención proporciona la composición de resina (II) que comprende la composición de resina (I) que comprende el EVA (A) y el producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B), en la que el componente (B) está presente en una proporción de 1 a 30 partes en peso basado en 100 partes en peso (en lo sucesivo en el presente documento denominado simplemente "partes") del componente (A). Por lo tanto, cuando la composición de resina (I) se usa junto con un laminado de restos que incluye una capa de resina de poliolefina y una capa de EVOH, se elimina la acumulación en el dado, y un producto formado a partir del material resultante es excelente en su apariencia y está básicamente libre de coloración.

Cuando la composición de resina (I) comprende además al menos una seleccionada entre una hidrotalcita (C1) y una sal metálica de un ácido graso superior (C2) en una proporción de 1 a 30 partes basado en 100 partes del componente (A), se elimina en la acumulación en el dado, y el producto formado resultante es más excelente en su apariencia y está básicamente libre de coloración.

La presente invención proporciona la composición de resina (II) que comprende el laminado de restos que incluye la capa de la resina de poliolefina (D) y la capa de EVOH (E), y la composición de resina (I). Por lo tanto, un producto formado a partir de la composición de resina (II) es excelente en su apariencia, y está libre de coloración.

Cuando la proporción (x)/(y) del peso (x) del laminado de restos que incluye la capa de la resina de poliolefina (D) y la capa de EVOH (E) con respecto al peso (y) de la composición de resina (I) que contiene el EVA (A) y el producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) es (x)/(y) = 99,5/0,5 a 60/40, se elimina la acumulación en el dado, y el producto formado es más excelente en su apariencia.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un diagrama esquemático que muestra una realización a modo de ejemplo preferente de la presente invención.

Mejor modo de realizar la invención

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle. A continuación se describirá una realización a modo de ejemplo (realización típica) de la presente invención, pero la presente invención no está limitada a la realización.

Composición de resina (I)

Una composición de resina (I) comprende un copolímero de etileno-acetato de vinilo (A) y un producto de saponificación de copolímero de etileno-acetato de vinilo (B) que tiene un contenido de etileno no inferior a un 70 % en moles como componentes esenciales, y el componente (A) y el componente (B) están presentes en una proporción específica en la composición de resina (I). Se describirá en primer lugar el copolímero de etileno-acetato de vinilo (A).

Copolímero de etileno-acetato de vinilo (A)

El copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) (A) como componente esencial de la composición de resina (I) es un copolímero de etileno y acetato de vinilo, que se puede modificar según necesidades. Aquí, componente esencial es lo opuesto de componente opcional. El componente esencial es un componente que está presente de forma esencial en la composición de resina (I) sin una limitación cuantitativa.

El EVA (A) tiene un contenido de acetato de vinilo de un 1 a un 60 % en moles, preferentemente de un 2 a un 50 % en moles, de forma particularmente preferente de un 3 a un 30 % en moles. Si el contenido de acetato de vinilo es demasiado bajo, los efectos de la presente invención (la eliminación de la acumulación en el dado y la mejora de la apariencia del producto formado) serán insuficientes. Por otra parte, si el contenido de acetato de vinilo es demasiado alto, empeorarán la estabilidad térmica y la extrudabilidad de la composición de resina (I) en sí misma.

El EVA (A) tiene un caudal de fusión (MFR) de 0,1 a 100 g/10 minutos, preferentemente de 0,5 a 50 g/10 minutos, de forma particularmente preferente de 1 a 30 g/10 minutos (a 190 °C con una carga de 2160 g). Si el MFR es demasiado bajo o demasiado alto, el EVA tendrá una dispersabilidad muy mala en la otra resina cuando se mezcle con la otra resina, de modo que no se proporcionarían suficientemente los efectos de la presente invención.

El EVA (A) puede ser un EVA modificado con un grupo carboxilo en un porcentaje que no perjudique los efectos de la presente invención mediante el enlace químico de un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido carboxílico insaturado al mismo a través de una reacción de adición o una reacción de injerto. Más específicamente, el porcentaje de modificación es preferentemente, por ejemplo, no superior a un 10 % en moles. Los ejemplos del ácido carboxílico insaturado y del anhídrido carboxílico insaturado incluyen ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico y ácido crotónico, y ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, anhídridos de los mismos y hemiésteres de los mismos tales como ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido maleico, maleato de monometilo, maleato de monoetilo y anhídrido maleico, entre los que el anhídrido maleico es preferente.

Se pueden usar EVA que tengan diferentes contenidos de etileno, diferentes pesos moleculares, diferentes MFR, diferentes densidades, diferentes grupos modificadores y diferentes porcentajes de modificación solos o en combinación como el EVA (A).

5 Copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) que tiene un contenido de etileno no inferior a un 70 % en moles

10 La composición de resina (I) comprende el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) que tiene un contenido de etileno no inferior a un 70 % en moles como componente esencial además el componente (A). Este producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) se obtiene por saponificación de un componente de acetato de vinilo de un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido de etileno no inferior a un 70 % en moles, y es diferente del EVA (A) debido a la saponificación. Es decir, el EVA (A) es un copolímero de etileno-acetato de vinilo sin saponificar, mientras que el producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) es un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado.

15 El producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) se puede modificar según necesidades. El copolímero de etileno-acetato de vinilo se prepara mediante cualquier procedimiento de polimerización conocido tal como polimerización en solución, polimerización en suspensión o polimerización en emulsión. La saponificación del copolímero de etileno-acetato de vinilo se puede conseguir mediante cualquier procedimiento conocido. Se requiere que el producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) tenga un contenido de etileno no inferior a un 70 % en moles, y normalmente tiene un contenido de etileno no superior a un 98 % en moles, preferentemente de un 75 a un 95 % en moles, de forma particularmente preferente de un 80 a un 95 % en moles. Si el contenido de etileno es demasiado bajo, los efectos de la presente invención (la eliminación de la acumulación en el dado y similares) serán insuficientes.

20 El grado de saponificación del producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) es normalmente no inferior a un 20 % en moles, preferentemente de un 40 a un 99,5 % en moles, de forma particularmente preferente de un 80 a un 99 % en moles. Si el grado de saponificación es demasiado bajo, los efectos de la presente invención (la eliminación de la acumulación en el dado y similares) serán insuficientes.

25 El producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) tiene normalmente un caudal de fusión (MFR) de 0,5 a 100 g/10 minutos, preferentemente de 1 a 50 g/10 minutos, de forma particularmente preferente de 2 a 30 g/10 minutos (a 190 °C con una carga de 2160 g) para una excelente dispersabilidad y unos excelentes efectos de la presente invención.

30 El producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) puede ser un producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno modificado con un grupo carboxilo en un porcentaje que no perjudique los efectos de la presente invención mediante el enlace químico de un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido carboxílico insaturado al mismo a través de una reacción de adición o una reacción de injerto. Más específicamente, el porcentaje de modificación es preferentemente, por ejemplo, no superior a un 10 % en moles. Los ejemplos del ácido carboxílico insaturado y del anhídrido carboxílico insaturado incluyen ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico y ácido crotonico, y ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, anhídridos de los mismos y hemiésteres de los mismos tales como ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido maleico, maleato de monometilo, maleato de monoetilo y anhídrido maleico, entre los que el anhídrido maleico es preferente.

40 Se pueden usar productos de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno que tengan diferentes contenidos de etileno, diferentes grados de saponificación, diferentes pesos moleculares, diferentes MFR, diferentes densidades, diferentes grupos modificadores y diferentes porcentajes de modificación solos o en combinación como el producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B).

45 En la composición de resina (I), el producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) está presente en una proporción de 1 a 30 partes, preferentemente de 1,5 a 15 partes, de forma particularmente preferente de 2 a 10 partes, basado en 100 partes del EVA (A) de la presente invención. Si la proporción del producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) es demasiado alta, el producto formado resultante estará considerablemente coloreado. Por otra parte, si la proporción del producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) es demasiado baja, aumentará la posibilidad de la acumulación en el dado.

50 En la composición de resina (I), el componente (A) y el componente (B) están presentes en una proporción total de un 70 % a un 100 % en peso.

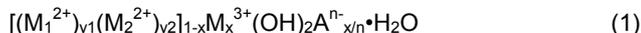
55 La composición de resina (I) puede contener además una resina termoplástica tal como una resina de poliamida, una resina de poliéster o una resina de poliolefina además del componente (A) y del componente (B) en una cantidad que no perjudique los efectos de la invención (en una cantidad inferior a un 30 % en peso basado en el peso total de la composición de resina (I)).

Para el aumento del efecto de eliminación de la deposición del producto de separación de fase (acumulación en el dado), la composición de resina (I) contiene además preferentemente al menos una seleccionada entre una hidrotalcita

(C1) y una sal metálica de ácido graso superior (C2) además del componente (A) y del componente (B). En particular, se usa preferentemente la hidrotalcita (C1) debido a que el efecto de la presente invención (la supresión de la coloración de la capa de remolido) es superior.

Hidrotalcita (C1)

5 Los ejemplos de la hidrotalcita (C1) incluyen soluciones sólidas de hidrotalcita representadas por la siguiente fórmula general (1):

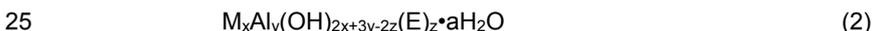


10 en la que M_1^{2+} es al menos un metal seleccionado entre Mg, Ca, Sr y Ba, M_2^{2+} es al menos un metal seleccionado entre Zn, Cd, Pb y Sn, M_x^{3+} es un metal trivalente, A^{n-} es un anión n-valente, y x, y1, y2 y m son números positivos que satisfacen $0 < x \leq 0,5$, $0,5 < y1 < 1$, $y1 + y2 = 1$ y $0 \leq m < 2$.

15 En la fórmula general (1), M_1^{2+} es preferentemente Mg o Ca, y M_2^{2+} es preferentemente Zn o Cd. Además, los ejemplos de M_x^{3+} incluyen Al, Bi, In, Sb, B, Ga y Ti, que se pueden usar solos o en combinación. En particular, Al es preferente en la práctica. En la fórmula general (1), los ejemplos de A^{n-} incluyen CO_3^{2-} , OH^- , HCO_3^- , un ion salicilato, un ion citrato, un ion tartrato, NO_3^- , I^- , $(OOC-COO)^{2-}$, ClO_4^- , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , $(OOCHC=CHCOO)^2$ y $[Fe(CN)_6]^{4-}$, que se pueden usar solos o en combinación. En particular, son útiles CO_3^{2-} y OH^- .

20 Ejemplos específicos de las soluciones sólidas de hidrotalcita incluyen $[Mg_{0,75}Zn_{0,25}]_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(CO_3)_{0,165}\cdot 0,45H_2O$, $[Mg_{0,79}Zn_{0,21}]_{0,7}Al_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,15}$, $[Mg_{1/7}Ca_{3/7}Zn_{3/7}]_{0,7}Al_{0,3}(OH)_2(OOCHC=CHCOO)_{0,15}\cdot 0,41H_2O$, $[Mg_{6/7}Cd_{1/7}]_{0,7}Al_{0,3}(OH)_2(CH_3COO)_{0,3}\cdot 0,34H_2O$, $[Mg_{5/7}Pd_{2/7}]_{0,7}Al_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,15}\cdot 0,52H_2O$, $[Mg_{0,74}Zn_{0,26}]_{0,68}Al_{0,32}(OH)_2(CO_3)_{0,16}$, $[Mg_{0,56}Zn_{0,44}]_{0,68}Al_{0,32}(OH)_2(CO_3)_{0,16}\cdot 0,2H_2O$, $[Mg_{0,81}Zn_{0,19}]_{0,74}Al_{0,26}(OH)_2(CO_3)_{0,13}$, $[Mg_{0,75}Zn_{0,25}]_{0,8}Al_{0,20}(OH)_2(CO_3)_{0,10}\cdot 0,16H_2O$, $[Mg_{0,71}Zn_{0,29}]_{0,7}Al_{0,30}(OH)_2(NO_3)_{0,30}$, $[Mg_{0,71}Zn_{0,29}]_{0,7}Al_{0,30}(OH)_2(OOCHC=CHCOO)_{0,15}$ y $[Mg_{0,14}Ca_{0,57}Zn_{0,28}]_{0,7}Al_{0,30}(OH)_2\cdot 0,25H_2O$, entre las que $[Mg_{0,75}Zn_{0,25}]_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2(CO_3)_{0,165}\cdot 0,45H_2O$, $[Mg_{0,79}Zn_{0,21}]_{0,7}Al_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,15}$, $[Mg_{6/7}Cd_{1/7}]_{0,7}Al_{0,3}(OH)_2(CH_3COO)_{0,3}\cdot 0,34H_2O$ y $[Mg_{5/7}Pd_{2/7}]_{0,7}Al_{0,30}(OH)_2(CO_3)_{0,15}\cdot 0,52H_2O$ son preferentes.

Otros ejemplos incluyen los compuestos representados por la siguiente fórmula general (2):



en la que M es Mg, Ca o Zn, E es CO_3 o HPO_4 , x, y, z son números positivos, y a es cero o un número positivo.

30 Ejemplos específicos de los compuestos representados por la fórmula general (2) anterior incluyen $Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13}CO_3\cdot 3,5H_2O$, $Mg_5Al_2(OH)_{14}CO_3\cdot 4H_2O$, $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3\cdot 4H_2O$, $Mg_8Al_2(OH)_{20}CO_3\cdot 5H_2O$, $Mg_{10}Al_2(OH)_{22}(CO_3)_2\cdot 4H_2O$, $Mg_6Al_2(OH)_{16}HPO_4\cdot 4H_2O$, $Ca_6Al_2(OH)_{16}CO_3\cdot 4H_2O$ y $Zn_6Al_6(OH)_{16}CO_3\cdot 4H_2O$. Lo mencionado anteriormente no supone ninguna limitación, por ejemplo los compuestos que no se pueden expresar mediante una fórmula química definida tales como los obtenidos por sustitución parcial de los grupos OH en $Mg_2Al(OH)_9\cdot 3H_2O$ por CO_3 o HPO_4 , y los compuestos que no tienen agua de cristalización (a = 0) se espera que proporcionen efectos equivalentes. Entre los anteriores, son preferentes los compuestos en los que M es Mg y E es CO_3 debido a que son particularmente eficaces para la estabilidad de formación y la eliminación de la deposición del producto de separación de fase (acumulación en el dado) que se produce debido la separación de fase.

35 La hidrotalcita (C1) tiene normalmente un diámetro promedio de partícula, por ejemplo, no superior a 10 μm , preferentemente no superior a 5 μm , y de forma particularmente preferente no superior a 1 μm . Si el diámetro promedio de partícula es demasiado grande, no se proporcionarán los efectos de la presente invención. El diámetro promedio de partícula se determina en el presente documento mediante un procedimiento LUZEX.

40 Entre las hidrotalcitas descritas anteriormente, se usa preferentemente cualquiera de las soluciones sólidas de hidrotalcita representadas por la fórmula general (1) debido a que son altamente eficaces para la estabilidad de formación y la eliminación de la deposición del producto de separación de fase (acumulación en el dado) y la coloración.

Sal metálica de un ácido graso superior (C2)

45 Ejemplos de la sal metálica de un ácido graso superior (C2) incluyen sales de metales alcalinos (por ejemplo, sales de litio, sales de sodio y sales de potasio), sales de metales alcalinotérreos (por ejemplo, sales de magnesio, sales de calcio y sales de bario) y sales de metales de transición (por ejemplo, sales de cinc, sales de cobre, sales de cobalto, sales de hierro y sales de manganeso) de ácidos orgánicos que tienen no menos de 8 átomos de carbono (más preferentemente de 12 a 30 átomos de carbono, de forma particularmente preferente de 12 a 20 átomos de carbono), entre las que son preferentes las sales de metales alcalinotérreos y las sales de metales de transición que tienen de 12 a 20 átomos de carbono, y son particularmente preferentes las sales de magnesio, las sales de calcio y la sales de cinc de ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico, ácido oleico y ácido láurico por la estabilidad de formación y por la eliminación de la deposición del producto de separación de fase (acumulación en el dado) que se produce debido la separación de fase.

En la composición de resina (I), la hidrotalcita (C1) y/o la sal metálica de un ácido graso superior (C2) están presentes normalmente, por ejemplo, en una proporción de 1 a 30 partes, preferentemente de 2 a 25 partes, de forma particularmente preferente de 5 a 20 partes, basado en 100 partes del EVA (A). Si la proporción del componente (C1) y/o del componente (C2) es demasiado baja, no se proporcionarán suficientemente los efectos de la presente invención (la eliminación de la acumulación en el dado y similares). Por otra parte, si la proporción del componente (C1) y/o del componente (C2) es demasiado alta, el producto formado resultante tendrá peor apariencia y peores propiedades mecánicas, y se perjudicará el efecto de prevención de coloración.

Las hidrotalcitas y las sales metálicas de un ácido graso superior se pueden usar solas o en combinación como la hidrotalcita (C1) y la sal metálica de un ácido graso superior (C2). Cuando estos compuestos se usan en combinación, la proporción total está preferentemente dentro del intervalo mencionado anteriormente.

Además de la hidrotalcita (C1) y de la sal metálica de un ácido graso superior (C2), se pueden mezclar en la composición de resina (I) aditivos tales como un lubricante, un plastificante, un estabilizador de calor, un estabilizador de luz, un absorbente UV, un antioxidante, un agente de núcleo cristalino, un colorante, un agente antiestático, un tensioactivo, un agente antibacteriano, un desecante, un secuestrador de oxígeno y un agente antibloqueante en una cantidad que no perjudique los efectos de la presente invención (por ejemplo, inferior a un 30 % en peso basado en el peso total de la composición de resina (I)).

Para la supresión de la degradación térmica de la composición de resina (I), se emplea preferentemente un antioxidante en combinación con los componentes (A) y (B).

Ejemplos del antioxidante incluyen: compuestos de fenol impedidos tales como dibutilhidroxitolueno, 2,5-di-t-butilhidroquinona, 2,6-di-t-butil-p-cresol, 4,4'-tiobis-(6-t-butilfenol), 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenol), tetraquis[metilen-3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionato]metano, N,N'-hexametilen-bis(3,5-di-t-butil-4'-hidroxihidrocinaamida), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)benzeno, pentaeritritol-tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)propionato], trietilenglicol-bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxi-bencil)propionato], 1,6-hexanodiol-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)propionato], 2,4-bis(n-octil-tio)-6-(4-hidroxi-3,5-di-t-butil-anilino)-1,3,5-triazina, 2,2-tio-dietileno-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)propionato], octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)propionato, éster de dietilo de 3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato, bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato de etilo) de calcio, tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)isocianurato, 2,4-bis[(octil-tio)metil]-o-cresol, isooctil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)propionato, n-octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)propionato, acrilato de 2-t-butil-6-(3-t-butil-2-hidroxi-5-metil-bencil)-4-metilfenilo, acrilato de 2-[1-(2-hidroxi-3,5-di-t-pentilfenil)etil]-4,6-di-t-pentilfenilo, 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butilfenol), y 3,9-bis{2-[3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-propioniloxi]-1,1-dimetiletil}-2,4,8,10-tetraoxaespíro(5·5)undecano; compuestos de fosfito que incluyen triarilfosfitos tales como trifenilfosfito, tris(p-nonilfenil)fosfito y tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, monoalquildifenilfosfitos tales como difenilisooctilfosfito y difeniliosodecilo-fosfito, dialquilmonofenilfosfitos tales como fenildiisooctilfosfito y fenildiisodecilo-fosfito, y otros alquilarilfosfitos, trialquilo-fosfitos tales como triisooctilfosfito y triestearilfosfito, y bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol-difosfito; compuestos de tioéter tales como pentaeritritol-tetraquis(β-lauril-tio)propionato), tetraquis[metilen-3-(dodecilo)propionato]metano, bis[2-metil-4-(3-n-alquiltio)propioniloxi]-5-t-butilfenil]sulfuro, dilauril-3,3'-tiodipropionato, dimiristil-3,3'-tiodipropionato, diestearil-3,3'-tiodipropionato, pentaeritritol-tetraquis(3-lauril-tio)propionato), ditridecilo-3,3'-tiodipropionato, 2-mercaptobenzoimidazol; compuestos de amina impedida tales como polímeros de condensación de succinato de dimetilo y 1-(2-hidroxi-etil)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, poli{[6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino-1,3,5-triazina-2,4-diil]([2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil]imino)hexametilen[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]}, polímeros de condensación de N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina y 2,4-bis[N-butil-N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)amino]-6-cloro-1,3,5-triazina, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-2-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)-2-n-butilmalonato; compuestos de benzotriazol tales como 2-(5-metil-2-hidroxi-bencil)benzotriazol, 2-[2-hidroxi-3,5-bis(α,α-dimetil-bencil)fenil]-2H-benzotriazol, 2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxi-bencil)benzotriazol, 2-(3-t-butil-5-metil-2-hidroxi-bencil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxi-bencil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxi-bencil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-t-octilfenil)benzotriazol, condensados de metil-3-[3-t-butil-5-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-bencil]propionato y polietilenglicol, derivados de hidroxifenilbenzotriazol y 2-[2-hidroxi-3-(3,4,5,6-tetrahidroftalimida-metil)-5-metilfenil]benzotriazol; y compuestos de benzofenona tales como 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona y 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, al menos uno de los cuales se selecciona como el antioxidante. El antioxidante se puede usar en cualquier forma, por ejemplo, en forma de polvo, en forma granular, en forma líquida, en forma de pasta o en forma de emulsión.

Entre los antioxidantes mencionados anteriormente, son preferentes los antioxidantes de fenol impedido, y son particularmente preferentes pentaeritritol-tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)propionato] y octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)propionato debido a que son altamente eficaces para la supresión de la degradación térmica de la composición de resina (I) y no perjudican los efectos de la presente invención (la supresión de la coloración de la capa de remolado).

La proporción del antioxidante es normalmente de 0,001 a 10 partes, preferentemente de 0,01 a 5 partes, de forma particularmente preferente de 0,05 a 1 parte, por ejemplo, basado en 100 partes del EVA (A). Si la proporción del antioxidante es demasiado baja, será imposible suprimir suficientemente la degradación térmica de la composición de resina (I). Por otra parte, si la proporción del antioxidante es demasiado alta, el producto formado resultante tendrá peor apariencia y peores propiedades mecánicas, y se perjudicará el efecto de prevención de la coloración.

5 Como se ha descrito anteriormente, la composición de resina (I) contiene el EVA (A) y el producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) y, opcionalmente, al menos una seleccionada entre la hidrotalcita (C1) y la sal metálica de un ácido graso superior (C2), y otros componentes. La composición de resina (I) se usa como modificador para un laminado de restos y otros productos reciclados que incluyen una capa de resina de poliolefina y una capa de EVOH.

10 La composición de resina (I) se mezcla con el laminado de restos para su uso. Los procedimientos a modo de ejemplo incluyen: [I] un procedimiento tal que una mezcla de los componentes mencionados anteriormente se mezcla con el laminado de restos; y [II] un procedimiento tal que los componentes mencionados anteriormente se mezclan por separado con los laminados de restos. Normalmente, se emplea ventajosamente el procedimiento [I]. Los procedimientos a modo de ejemplo de la mezcla preliminar de los componentes para proporcionar la mezcla del procedimiento [I] incluyen: [i] un procedimiento tal que los componentes se funden por amasado para mezclarse en conjunto; y [ii] un procedimiento tal que los componentes se disuelven homogéneamente en un disolvente para mezclarse en conjunto, y a continuación se retira el disolvente. La mezcla se puede proporcionar de cualquier forma, pero se proporciona preferentemente en forma de gránulos para una fácil manipulación.

15 De los procedimientos mencionados anteriormente, el procedimiento de mezcla [i] es industrialmente preferente. Este procedimiento se describirá en detalle a modo de ejemplo, pero no como una limitación.

20 Los procedimientos a modo de ejemplo de la alimentación de los componentes (A) y (B) a un aparato de fusión por amasado tal como un extrusor para la fusión por amasado en el procedimiento [i] incluyen: un procedimiento tal que los componentes (A) y (B) se mezclan en seco y se alimentan juntos al extrusor; y un procedimiento tal que uno de los componentes se alimenta en primer lugar al extrusor y se funde y a continuación se alimenta el otro componente al extrusor (procedimiento de alimentación lateral).

25 Se puede usar un aparato de fusión por amasado conocido como medio de fusión por amasado en el procedimiento [i], y los ejemplos del mismo incluyen un amasador/cargador, un extrusor, una mezcladora de rodillo, una mezcladora Banbury y un molino Plasto. La temperatura de la fusión por amasado es normalmente de 100 °C a 300 °C, preferentemente de 150 °C a 250 °C, y el período de fusión por amasado es preferentemente de 1 a 20 minutos. De los aparatos de fusión por amasado mencionados anteriormente, es industrialmente ventajoso un extrusor de tipo tornillo único o de tipo tornillo doble para la preparación sencilla de gránulos de la composición de resina (I). El aparato de fusión por amasado se proporciona preferentemente con un dispositivo de succión por ventilación, un dispositivo de bomba de engranaje y un dispositivo de tamiz según necesidades. Es particularmente preferente que el extrusor tenga uno o más orificios de ventilación que succionen a presión reducida para retirar la humedad, los componentes volátiles y los productos secundarios (sustancias de bajo peso molecular que son resultado de la descomposición térmica). También es preferente el suministro continuo de un gas inerte tal como nitrógeno en la tolva para la prevención de la entrada de oxígeno en el extrusor. Esto alivia la coloración térmica y la degradación térmica de la composición de resina (I).

35 Una característica de la presente invención es que la composición de resina (I) se usa como el modificador que, cuando el laminado de restos que incluye la capa de resina de poliolefina y la capa de EVOH se recicla para formar al menos una capa de un nuevo laminado, se mezcla con el laminado de restos. El laminado de restos que incluye la capa de resina de poliolefina y la capa de EVOH que se va a reciclar se describirá en detalle en lo sucesivo en el presente documento.

40 Laminado de restos

En la presente invención, los restos que se va a reciclar y mezclar con la composición de resina (I) son un laminado que incluye una capa de resina de poliolefina y una capa de EVOH. La estructura estratificada del laminado, el número de capas del laminado, los tipos y las proporciones de la resina de poliolefina y EVOH, y el tipo de la capa de resina adhesiva se pueden seleccionar entre diversos ejemplos.

45 La capa de resina de poliolefina y la capa de EVOH del laminado se describirán en este orden.

Capa de resina de poliolefina

Las siguientes resinas de poliolefina son ejemplos típicos de la resina de poliolefina (D) que se usan para la capa de resina de poliolefina.

50 Ejemplos de la resinas de poliolefina de acuerdo con la presente invención incluyen homopolímeros y copolímeros de olefinas que incluyen polietilenos tales como polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE), polietilenos de baja densidad (LDPE), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos de densidad media (MDPE) y polietilenos de alta densidad (HDPE), polipropilenos (PP), copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), ionómeros, copolímeros de etileno-propileno (en bloque o aleatorios), copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-acrilato, copolímeros de etileno-ácido metacrílico, copolímeros de etileno-metacrilato, copolímeros de propileno- α -olefina (una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono), copolímeros de etileno- α -olefina (una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono), polibutenos, polipentenos y polimetilpentenos, y mezclas de cualquiera de estos homopolímeros y copolímeros. Estos se pueden usar solos o en combinación. En particular, los polietilenos, los copolímeros de etileno-

5 acetato de vinilo (EVA), los copolímeros de etileno-propileno (en bloque o aleatorios), los polipropilenos (PP) y las mezclas de cualquiera de estos polímeros son preferentes en términos de economía y propiedades mecánicas. Además, los polietilenos, los polipropilenos (PP) y los copolímeros de etileno-propileno (en bloque o aleatorios) son particularmente ventajosos debido a que se evita además la coloración de la capa de remolido y los efectos de la presente invención son particularmente excelentes.

La resina de poliolefina (D) tiene normalmente un caudal de fusión (MFR) de 0,1 a 50 g/10 minutos, preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30 g/10 minutos (a 230 °C con una carga de 2160 g).

10 Se pueden añadir a la capa de resina de poliolefina aditivos conocidos tales como un plastificante, un lubricante, un estabilizador de calor, un estabilizador de luz, un absorbente de UV, un antioxidante, un agente de núcleo cristalino, un colorante, un agente antiestático, un tensioactivo, un agente antibacteriano, un desecante, un secuestrador de oxígeno y un agente antibloqueante en una cantidad que no perjudique los efectos de la presente invención (por ejemplo, inferior a un 30 % en peso). Además, se puede mezclar otra resina de poliolefina.

Capa de EVOH

15 A continuación, la EVOH (E) que se usa para la capa de EVOH es normalmente un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de un 10 a un 60 % en moles. Si el contenido de etileno es demasiado bajo, empeorarán la propiedad de barrera gaseosa en condiciones de alta humedad y la formabilidad por fusión. Por otra parte, si el contenido de etileno es demasiado alto, será imposible proporcionar una propiedad de barrera gaseosa suficiente. En la presente invención, EVOH significa un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado que tiene una propiedad de barrera gaseosa excelente y, por lo tanto, es diferente del producto de saponificación del copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) de mayor contenido de etileno mencionado anteriormente, que tiene un mayor contenido de etileno y propiedades diferentes.

El EVOH (E) es preferentemente un etileno-acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de un 15 a un 60 % en moles, más preferentemente de un 20 a un 50 % en moles.

25 El grado de saponificación del componente de acetato de vinilo del EVOH (E) es normalmente no inferior a un 90 % en moles, preferentemente no inferior a un 95 % en moles, de forma particularmente preferente no inferior a un 99 % en moles. Si el grado de saponificación es demasiado bajo, empeorarán la propiedad de barrera gaseosa, la estabilidad térmica y la resistencia a la humedad.

30 El EVOH (E) tiene normalmente un caudal de fusión (MFR) de 0,5 a 50 g/10 minutos, preferentemente de 1 a 35 g/10 minutos (a 210 °C con una carga de 2160 g). Si el MFR es demasiado bajo, se dificultará la extrusión por fusión debido a una mayor viscosidad. Por otra parte, si el MFR es demasiado alto, dará como resultado inestabilidad en la formación de la película.

35 El EVOH (E) se prepara por saponificación de un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido de etileno específico. Es decir, el copolímero de etileno-acetato de vinilo se prepara mediante cualquier procedimiento de polimerización conocido tal como polimerización en solución, polimerización en suspensión o polimerización en emulsión. La saponificación del copolímero de etileno-acetato de vinilo se consigue mediante cualquier procedimiento conocido.

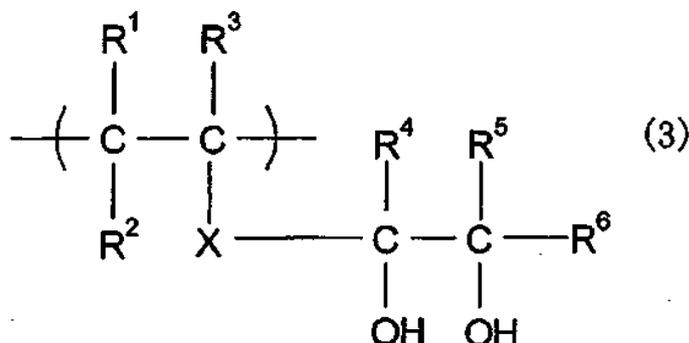
En la presente invención, el EVOH (E) se puede copolimerizar con un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable en una cantidad que no perjudique los efectos de la invención (por ejemplo, no superior a un 10 % en moles), o se puede someter a una modificación posterior.

40 Ejemplos de monómero copolimerizable incluyen: olefinas tales como propileno, 1-buteno e isobuteno; α -olefinas que contienen hidroxilo tales como 3-buten-1-ol, 4-penten-1-ol, 5-hexen-1,2-diol, alcohol alílico y alcohol dimetilalílico, y derivados tales como productos de esterificación y productos de acilación de los mismos; ácidos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido ftálico (anhidro), ácido maleico (anhidro), y ácido itacónico (anhidro), y las sales de los mismos y los ésteres de monoalquilo o dialquilo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono de los mismos; acrilamidas tales como acrilamida, N-alquil C_{1-18} -acrilamidas, N,N-dimetilacrilamida, ácido 2-acrilamidapropanosulfónico y las sales del mismo, y acrilamidapropildimetilamina, las sales ácidas de la misma y las sales cuaternarias de la misma; metacrilamidas tales como metacrilamida, N-alquil C_{1-18} -metacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, ácido 2-metacrilamidapropanosulfónico y las sales del mismo, y metacrilamidapropildimetilamina, las sales ácidas de la misma y las sales cuaternarias de la misma; N-vinilamidas tales como N-vinilpirrolidona, N-vinilformamida y N-vinilacetamida; cianatos de vinilo tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; éteres de vinilo tales como alquil C_{1-18} vinil éteres, hidroxialquil vinil éteres y alcoxialquil vinil éteres; vinilos halogenados tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y bromuro de vinilo; vinilsilanos tales como trimetoxivinilsilano; y acetato de alilo, cloruro de alilo, cloruro de trimetil-(3-acrilamida-3-dimetilpropil)amonio y ácido acrilamida-2-metilpropanosulfónico.

55 Ejemplos de modificación posterior incluyen hidroxietoxilación con un compuesto de glicidilo, uretanación, acetalación y cianoetilación.

En particular, son preferentes los EVOH obtenidos por copolimerización con cualquiera de las α -olefinas que contienen hidroxilo, debido a que confieren al laminado la propiedad de barrera gaseosa y mejoran la formabilidad en caliente (mayor velocidad de estirado, y formabilidad secundaria para la formación al vacío/presión y el estirado profundo), estabilidad de formación de película, dispersabilidad del EVOH en la capa de remolido, y resistencia al choque de la capa reciclada. En particular, es preferente un EVOH que tiene un 1,2-diol en su cadena lateral.

Más específicamente, el 1,2-diol es un monómero que tiene la siguiente unidad estructural (3):



en la que R^1 , R^2 y R^3 son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico, X es un enlace sencillo o una cadena de enlace, y R^4 , R^5 y R^6 son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico.

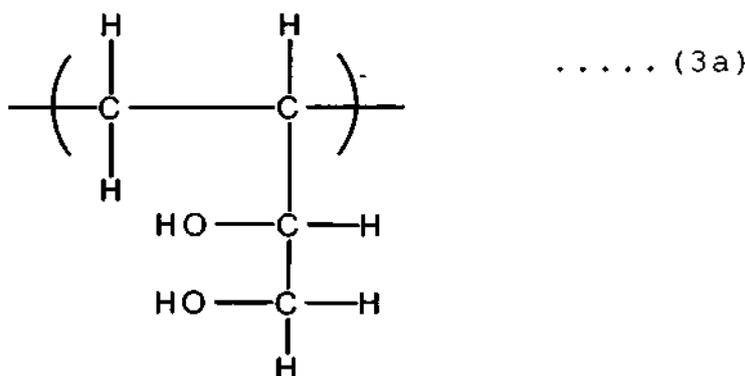
10 En particular, cuando el 1, 2-diol contiene la unidad estructural de 1,2-diol representada por la fórmula general (3) anterior, la proporción de la unidad estructural de 1,2-diol es normalmente de un 0,1 a un 20 % en moles, preferentemente de un 0,1 a un 15 % en moles, de forma particularmente preferente de un 0,1 a un 10 % en moles.

15 Ejemplos del grupo orgánico de la fórmula general (3) incluyen átomos de halógeno, un grupo hidroxilo, grupos éster, grupos carboxilo, un grupo sulfónico, grupos alquilo tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo y un grupo terc-butilo, y grupos aromáticos tales como un grupo fenilo y un grupo bencilo. Estos grupos pueden estar sustituidos con un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo aciloxi, un grupo alcoxycarbonilo, un grupo carboxilo o un grupo sulfónico.

20 En la fórmula general (3), R^1 a R^3 son cada uno normalmente un grupo alquilo C_{1-30} , preferentemente un grupo alquilo C_{1-15} , de forma particularmente preferente un grupo alquilo C_{1-4} , o un átomo de hidrógeno. R^4 a R^5 son cada uno normalmente un grupo alquilo C_{1-30} , preferentemente un grupo alquilo C_{1-15} , de forma particularmente preferente un grupo alquilo C_{1-4} , o un átomo de hidrógeno, y de forma particularmente preferente un átomo de hidrógeno.

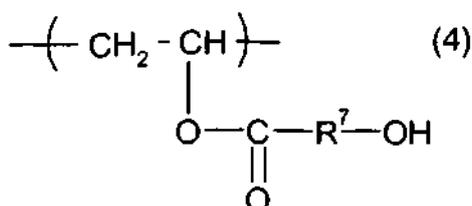
25 En la unidad estructural representada por la fórmula general (3), X es normalmente un enlace sencillo, pero puede ser una cadena de enlace más larga siempre que no perjudique los efectos de la presente invención. Los ejemplos de la cadena de enlace incluyen: hidrocarburos tales como alquileno, alquenileno, alquinileno, fenileno y naftileno (que puede estar sustituido con un halógeno tal como flúor, cloro o bromo); estructuras de enlace de éster tales como $-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2\text{O})_m-$, $-(\text{OCH}_2)_m-$ y $-(\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2-$; estructuras que contienen carbonilo tales como $-\text{CO}-$, $-\text{COCO}-$, $-\text{CO}(\text{CH}_2)_m\text{CO}-$ y $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}-$; estructuras que contienen heteroátomos que incluyen estructuras que contienen átomos de azufre tales como $-\text{S}-$, $-\text{CS}-$, $-\text{SO}-$ y $-\text{SO}_2-$, estructuras que contienen átomos de nitrógeno tales como $-\text{NR}-$, $-\text{CONR}-$, $-\text{NRCO}-$, $-\text{CSNR}-$, $-\text{NRCS}-$ y $-\text{NRNR}-$, y estructuras que contienen átomos de fósforo tales como $-\text{HPO}_4-$; estructuras que contienen átomos metálicos que incluyen estructuras que contienen átomos de silicio tales como $-\text{Si}(\text{O})_2-$, $-\text{OSi}(\text{O})_2-$ y $-\text{OSi}(\text{O})_2\text{O}-$, estructuras que contienen átomos de titanio tales como $-\text{Ti}(\text{O})_2-$, $-\text{OTi}(\text{O})_2-$ y $-\text{OTi}(\text{O})_2\text{O}-$, y estructuras que contienen átomos de aluminio tales como $-\text{Al}(\text{O})-$, $-\text{OAl}(\text{O})-$ y $-\text{OAl}(\text{O})\text{O}-$, en las que los R son independientemente un sustituyente determinado, en particular un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, y m es normalmente un número natural de 1 a 30, preferentemente de 1 a 15, de forma particularmente preferente de 1 a 10. Entre estas estructuras, es preferente la estructura de cadena de enlace $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ o una cadena de alquilo C_{1-10} , más preferentemente una

35 estructura de alquilo C_{1-6} , de forma particularmente preferente metileno que tiene un átomo de carbono. Es particularmente preferente que R^1 a R^6 sean todos átomos de hidrógeno y X sea un enlace sencillo. Es decir, la más preferente es la unidad estructural representada por la siguiente fórmula (3a).



Tal copolímero se conoce, y se prepara mediante un procedimiento, por ejemplo, como el desvelado en el documento JP-A-2004-359965.

- 5 El EVOH (E) que se usa en la presente invención puede tener la siguiente unidad estructural (4). El EVOH (E) que tiene esta unidad estructural confiere al laminado la propiedad de barrera gaseosa, y mejora la flexibilidad y la resistencia a la fatiga de flexión del laminado.



en la que R^7 es una cadena de alquilo C_{1-30} sustituido o sin sustituir.

- 10 En el EVOH (E), la unidad estructural representada por la fórmula general (4) está contenida normalmente en una proporción de un 0,1 a un 50 % en moles.

- 15 En la fórmula general (4), R^7 es normalmente una cadena de alquilo C_{1-30} sustituido o sin sustituir, preferentemente una cadena de alquilo C_{2-15} sustituido o sin sustituir, de forma particularmente preferente una cadena de alquilo C_{3-10} sustituido sin sustituir. Los ejemplos de la cadena de alquilo incluyen metileno y etileno, que puede estar sustituido con un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcóxicarbonilo, un grupo aciloxi, un grupo carboxilo o un grupo sulfónico.

Un copolímero de este tipo se conoce, y se prepara mediante un procedimiento como el que se desvela, por ejemplo, en la Solicitud de Patente Japonesa N° 2006-109435 (JP-A-2007-277780).

En la presente invención, la capa de EVOH puede contener al menos un compuesto (X) seleccionado entre compuestos conocidos de boro, ácido fosfórico y fosfatos, y sales de ácidos grasos inferiores.

- 20 Ejemplos de compuestos de boro incluyen ácidos bóricos, y boratos metálicos. Los ejemplos de los boratos metálicos incluyen: sales de metales alcalinos que incluyen sales de litio tales como metaborato de litio, tetraborato de litio y pentaborato de litio, sales de sodio tales como metaborato sódico, diborato sódico, tetraborato sódico, pentaborato sódico, hexaborato sódico y octaborato sódico, y sales de potasio tales como metaborato potásico, tetraborato potásico, pentaborato potásico, hexaborato potásico y octaborato potásico; sales de metales alcalinotérreos que incluyen sales de calcio tales como borato de calcio, sales de magnesio tales como ortoborato de magnesio, diborato de magnesio, metaborato de magnesio, tetraborato de trimagnesio y tetraborato de pentamagnesio, y sales de bario tales como ortoborato de bario, metaborato de bario, diborato de bario y tetraborato de bario; sales de cobalto tales como borato de cobalto, sales de manganeso tales como borato de manganeso, metaborato de manganeso y tetraborato de manganeso, sales de níquel tales como ortoborato de níquel, diborato de níquel, tetraborato de níquel y octaborato de níquel, sales de cobre tales como borato cúprico, metaborato de cobre y tetraborato de cobre, boratos de plata tales como metaborato de plata y tetraborato de plata, sales de cinc tales como tetraborato de cinc y metaborato de cinc, sales de cadmio tales como ortoborato de cadmio y tetraborato de cadmio, sales de plomo tales como metaborato de plomo y hexaborato de plomo, sales de bismuto tales como boratos de bismuto, y sales dobles tales como borato de aluminio y potasio; sales de amonio tales como metaborato de amonio, tetraborato de amonio, pentaborato de amonio y octaborato de amonio; y minerales de borato tales como bórax, kernita, inyoíta, kotoíta y suanita, szaibelita. Entre estos, son preferentes bórax, ácido bórico y boratos de metales alcalinos, y son particularmente preferentes bórax, ácido bórico y boratos de sodio (metaborato sódico, diborato sódico, tetraborato sódico, pentaborato sódico, hexaborato

sódico, octaborato sódico y similares).

5 Ejemplos de ácido fosfórico y fosfatos incluyen: ácido fosfórico; sales de metales alcalinos que incluyen sales de sodio tales como dihidrogenofosfato sódico e hidrogenofosfato de disodio, y sales de potasio tales como dihidrogenofosfato potásico, hidrogenofosfato de dipotasio y fosfato de tripotasio; sales de metales alcalinotérreos que incluyen sales de calcio tales como monohidrogenofosfato de calcio, dihidrogenofosfato de calcio y fosfato de tricalcio, sales de magnesio tales como fosfato de magnesio, hidrogenofosfato de magnesio y dihidrogenofosfato de magnesio, y sales de bario tales como fosfato de bario e hidrogenofosfato de bario; e hidrogenofosfato de cinc e hidrogenofosfato de manganeso. Son preferentes el ácido fosfórico, y las sales de metales alcalinos y las sales de metales alcalinotérreos del mismo, y son particularmente preferentes ácido fosfórico, dihidrogenofosfato sódico, dihidrogenofosfato potásico, dihidrogenofosfato de calcio y dihidrogenofosfato de magnesio.

10 Ejemplos de las sales de ácidos grasos inferiores incluyen sales de metales alcalinos (sales de sodio y sales de potasio), sales de metales alcalinotérreos (sales de magnesio, sales de calcio y sales de bario), sales de cinc, y sales de manganeso de ácidos grasos inferiores, tales como ácido acético, ácido propiónico y ácido butírico, que tienen no más de 5 átomos de carbono. Entre estas, son preferentes las sales de metales alcalinos y las sales de metales alcalinotérreos de los ácidos grasos inferiores que tienen no más de 5 átomos de carbono, tales como acetato sódico, acetato potásico, acetato de calcio y acetato de magnesio.

15 Cuando el compuesto (X) es un compuesto de boro, por ejemplo, la capa de EVOH contiene normalmente el compuesto (X) en una proporción de un 0,001 a un 1 % en peso, preferentemente de un 0,002 a un 0,5 % en peso, de forma particularmente preferente de un 0,002 a un 0,1 % en peso, basado en una base de boro. Cuando el compuesto (X) es ácido fosfórico o un compuesto fosfórico, la capa de EVOH contiene normalmente el compuesto (X) en una proporción de un 0,0005 a un 0,1 % en peso, preferentemente de un 0,001 a un 0,05 % en peso, de forma particularmente preferente de un 0,002 a un 0,03 % en peso basado en el resto de fosfato. Cuando el componente (X) es una sal de ácido graso inferior, la capa de EVOH contiene normalmente el compuesto (X) en una proporción de un 0,001 a un 0,05 % en peso, preferentemente de un 0,0015 a un 0,04 % en peso, de forma particularmente preferente de un 0,002 a un 0,03 % en peso, basado en el metal. Si la proporción del compuesto (X) es demasiado baja, la estabilidad de formación, y resistencia de separación de interfase serán insuficientes. Por otra parte, si la proporción del compuesto (X) es demasiado alta, el producto formado resultante tendrá una peor apariencia.

20 Cuando dos o más de los compuestos de boro, ácido fosfórico y los compuestos fosfóricos, y las sales de ácidos grasos inferiores se usan en combinación con el componente (X), la proporción de cada uno de los compuestos satisface preferentemente las condiciones mencionadas anteriormente.

25 Los procedimientos a modo de ejemplo para la formación de la capa de EVOH que contiene el compuesto (X) incluyen: (I) un procedimiento tal que los precipitados porosos del EVOH que tiene un contenido de agua de un 20 a un 80 % en peso se ponen en contacto con una solución acuosa de los componentes mencionados anteriormente de modo que contenga el compuesto (X), y a continuación se seca; (II) un procedimiento tal que se prepara una solución homogénea (solución de agua/alcohol etc.) del EVOH que contiene el compuesto (X) mencionado anteriormente y a continuación se extruye en hilos en un líquido de solidificación, y los hilos se cortan en gránulos que a su vez se secan; y (III) un procedimiento tal que el EVOH y los componentes mencionados anteriormente se mezclan en conjunto y a continuación se funden por amasado en un extrusor; (IV) un procedimiento tal que un componente alcalino (hidróxido sódico, hidróxido potásico o similares) usado en la etapa de saponificación se neutraliza con un ácido tal como ácido acético, y la cantidad de ácido remanente (ácido acético) y las cantidades de productos secundarios de sales de metales alcalinos, tales como acetato sódico y acetato potásico se controlan a través de un tratamiento de lavado con agua en el procedimiento de preparación del EVOH. Para un efecto excelente, son preferentes los procedimientos (I), (II) y (IV), que aseguran una dispersabilidad superior del ácido y de las sales metálicas.

30 Los diferentes EVOH se pueden usar solos o en combinación como el EVOH (E). Cuando se emplean dos o más de los EVOH para la preparación de una mezcla de EVOH, los EVOH satisfacen preferentemente al menos una de las siguientes condiciones: [I] los contenidos de etileno de los mismos difieren entre sí en un 5 % en moles o más; [II] los grados de saponificación de los mismos difieren entre sí en un 1 % en moles o más; y [III] la proporción de los MFR de los mismos es 2 o más, debido a que la mezcla de EVOH confiere al laminado la propiedad de barrera gaseosa y la resistencia de fatiga a la flexión, y mejora la flexibilidad y la formabilidad en caliente (mayor velocidad de estirado, y la formabilidad secundaria para la formación al vacío/presión y el estirado profundo) y la estabilidad de formación.

35 Los procedimientos a modo de ejemplo para la preparación de la mezcla de EVOH que contiene dos o más de los diferentes EVOH incluyen: un procedimiento tal que dos o más tipos de pasta de EVA sin saponificar se mezclan en conjunto, y a continuación se saponifican; un procedimiento tal que dos o más tipos de EVOH se mezclan con al menos un disolvente seleccionado entre un alcohol y agua, y a continuación la mezcla resultante se convierte en gránulos; y un procedimiento tal que los gránulos de dos o más tipos de EVOH se mezclan en conjunto y a continuación se funden por amasado.

40 Se puede mezclar en la capa de EVOH aditivos conocidos tales como un plastificante, un lubricante, un estabilizador de calor, un estabilizador de luz, un absorbente de UV, un antioxidante, un agente de núcleo cristalino, un colorante, un agente antiestático, un tensioactivo, un agente antibacteriano, un desecante, un secuestrador de oxígeno y un

antibloqueante en una cantidad que no perjudique los efectos de la presente invención (por ejemplo, inferior a un 30 % en peso). Además, se puede mezclar otra resina de poliolefina.

Capa de resina adhesiva

5 El laminado incluye al menos la capa de resina de poliolefina y la capa de EVOH. El laminado puede incluir opcionalmente una capa de una resina adhesiva.

10 La resina adhesiva para la capa de resina adhesiva se puede seleccionar entre diversos tipos de resinas adhesivas. La resina adhesiva se determina dependiendo del tipo de la resina de poliolefina que se va a usar en el laminado. Los ejemplos de la resina adhesiva incluyen polímeros de olefina modificados con un grupo carboxilo mediante el enlace químico de un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido del mismo a un polímero de olefina (la resina de poliolefina mencionada anteriormente) a través de una reacción de adición o una reacción de injerto. Los ejemplos específicos de la resina adhesiva incluyen polietilenos modificados por injerto con anhídrido maleico, polipropilenos modificados por injerto contra anhídrido maleico, copolímeros de etileno-propileno (en bloque o aleatorios) modificados por injerto con anhídrido maleico, copolímeros de etileno-acrilato de etilo modificados por injerto con anhídrido maleico, y copolímeros de etileno-acetato de vinilo modificados por injerto con anhídrido maleico, que se pueden usar solos o en combinación.

15 La proporción del ácido carboxílico insaturado o del anhídrido del mismo en el polímero de olefina no se limita en particular, pero es normalmente de un 0,001 a un 3 % en peso, preferentemente de un 0,01 a un 1 % en peso, de forma particularmente preferente de un 0,03 a un 0,5 % en peso, basado en el peso de polímero. Si el porcentaje de modificación es demasiado bajo, la adhesión de la interfase será insuficiente. Por otra parte, si el porcentaje de modificación es demasiado alto, la resina adhesiva experimentará una reacción de reticulación, teniendo de ese modo una formabilidad insatisfactoria.

La resina adhesiva puede contener además un componente de caucho-elastómero tal como un poliisobutileno, un caucho de etileno-propileno (EPR) o un copolímero en bloque de estireno-butadieno hidrogenado (SEBS). Cuando la resina matriz de la resina adhesiva es la resina de poliolefina, la mezcla de una segunda resina de poliolefina diferente de esta resina de poliolefina mejora ventajosamente la adhesividad.

25 El laminado de la invención que incluye la capa de resina de poliolefina y la capa de EVOH puede incluir una capa formada por una mezcla de la composición de resina (I) y el laminado de restos que incluye la capa de resina de poliolefina y la capa de EVOH (es decir, una capa (capa de remolido) formada por una composición de resina de formación (II) que se describe posteriormente).

30 El espesor de las respectivas capas del laminado se determina dependiendo de la estructura estratificada, el tipo de la resina de poliolefina, el fin de uso, la forma del recipiente que se va a formar, y de las propiedades físicas requeridas. La capa de resina de poliolefina tiene normalmente un espesor de 5 a 5000 μm , preferentemente de 30 a 1000 μm . La capa de EVOH tiene normalmente un espesor de 5 a 500 μm , preferentemente de 10 a 200 μm . Cuando el laminado tiene la capa de resina adhesiva, la capa de resina adhesiva tiene normalmente un espesor de 5 a 400 μm , preferentemente de 10 a 150 μm . Cuando el laminado tiene la capa de remolido, la capa de remolido tiene normalmente un espesor de 5 a 5000 μm , preferentemente de 30 a 1000 μm .

35 La proporción de espesor de la capa de resina de poliolefina con respecto a la capa de EVOH es normalmente de 1/1 a 100/1, preferentemente de 5/1 a 20/1. Además, la proporción de espesor de la capa de la composición de resina (II) con respecto a la capa de EVOH es normalmente de 1/1 a 100/1, preferentemente de 5/1 a 20/1. Si la proporción de espesor de la capa de EVOH es demasiado pequeña, el laminado tendrá una propiedad de barrera gaseosa insatisfactoria.

40 Reciclado del laminado de restos

Un laminado de restos (un material de desecho tal como residuos y márgenes de los extremos de productos y productos defectuosos y los residuos de productos moldeados/formados) que incluye la capa de resina de poliolefina y la capa de EVOH se produce durante la producción del mismo o después de su uso en diversas aplicaciones. Cuando el laminado de restos se va a reciclar (que se denomina retorno de restos o material de remolido), se usa la composición de resina de modificación (I) que se ha descrito anteriormente.

El laminado de restos que se va a reciclar incluye normalmente un único tipo de productos formados, pero puede incluir dos o más tipos de productos formados.

50 Cuando se produce el laminado descrito anteriormente mediante cualquiera de los siguientes procedimientos de producción, se producen una gran cantidad de laminados de restos. Con el aumento de la exigencia del reciclado de los laminados de restos, es preferente usar la composición de resina de modificación (I) para el reciclado del laminado de restos. Los procedimientos de producción a modo de ejemplo incluyen procedimientos de soplado directo (de tipo continuo y de tipo acumulado) y procedimientos de formación secundaria de lámina multicapa (un procedimiento de formación al vacío, un procedimiento de formación a presión, un procedimiento de formación al vacío/presión y similares). Más específicamente, una forma preliminar formada por co-extrusión de una capa de resina de poliolefina y una capa de EVOH se mantiene en un molde que se sopla mediante alimentación de aire para la producción de una botella o un tubo, o una lámina multicapa preparada mediante un procedimiento determinado que incluye una capa de

poliolefina y una capa de EVOH se estira al vacío o se estira a presión en una taza, una bandeja o similar.

Para su uso, la composición de resina (I) se mezcla con los restos, y la mezcla resultante se forma por fusión para proporcionar un producto formado. Se describirá en lo sucesivo en el presente documento un procedimiento para la formación por fusión de la mezcla preparada mediante la mezcla de la composición de resina (I) con los restos.

- 5 El laminado de restos se pulveriza preferentemente para la formación por fusión por medio de un extrusor o similar.

10 Para la pulverización de los restos, se puede usar un pulverizador conocido. La forma y el tamaño de partícula de los restos pulverizados son tales que la densidad aparente es normalmente de 0,25 a 0,85 g/ml, preferentemente de 0,3 a 0,7 g/ml, de forma particularmente preferente de 0,35 a 0,6 g/ml como se mide en conformidad con el procedimiento de ensayo "5.3 Densidad Aparente" especificado en JIS-K6891. Si la densidad aparente es demasiado pequeña, la dispersión del EVOH en la capa de remolido será insuficiente, de modo que se perjudicarán la formabilidad por fusión y las propiedades mecánicas de la capa de remolido del producto formado. Si la densidad aparente es demasiado grande, se perjudicará la formabilidad por fusión de la capa de remolido del producto formado debido a una alimentación impropia al extrusor.

15 La densidad aparente se puede controlar controlando adecuadamente la forma de la cuchilla de pulverización del pulverizador, la velocidad de rotación de la cuchilla de pulverización, la velocidad de pulverización, el tamaño de malla y similares.

20 En los restos, el EVOH está presente normalmente en una proporción de un 0,1 a un 30 % en peso basado en el peso total de los restos, y preferentemente de un 0,3 a un 25 % en peso, de forma particularmente preferente de un 0,5 a un 20 % en peso, para proporcionar adecuadamente los efectos de la presente invención. La presente invención tiene el efecto de mejorar los restos que contienen el EVOH en cualquier proporción, en particular, los restos que contienen el EVOH en una proporción en el intervalo que se ha descrito anteriormente.

25 La proporción de EVOH en los restos depende de la proporción de espesor de la capa EVOH en el laminado. Si la proporción de EVOH es demasiado baja, se puede mezclar una cantidad apropiada de un tipo igual o diferente de un EVOH virgen según se necesite para controlar la proporción de EVOH. Por otra parte, si la proporción del EVOH es demasiado alta, es preferente en la práctica mezclar una cantidad apropiada de un tipo igual o diferente de una resina de poliolefina virgen para controlar la proporción de EVOH.

A continuación, la composición de resina de modificación (I) se mezcla con los restos que se han descrito anteriormente. Para la mezcla de la composición de resina (I), se puede usar una mezcladora conocida tal como una mezcladora basculante, una mezcladora de cinta, una supermezcladora, una mezcladora de línea o similares.

30 La cantidad de la composición de resina (I) que se va a añadir al restos depende de la estructura estratificada de los restos, del tipo de la resina de poliolefina, de la proporción del EVOH, de la forma del recipiente, del fin de uso del producto y de las propiedades requeridas, pero la proporción (x)/(y) del peso (x) de los restos con respecto al peso (y) de la composición de resina (I) es normalmente (x)/(y) = 99,5/0,5 a 60/40, preferentemente de 99/1 a 70/30, de forma particularmente preferente de 98/2 a 90/10. Si la cantidad de la composición de resina (I) es demasiado pequeña, será difícil proporcionar los efectos de la invención. Por otra parte, si la cantidad de la composición de resina (I) es demasiado grande, el producto formado resultante tendrá una peor apariencia y peores propiedades mecánicas, y el procedimiento de formación sufrirá un olor considerable.

40 La composición de resina de modificación (I) se mezcla con los restos para proporcionar una mezcla (composición de resina (II)) de los restos y la composición de resina (I). La composición de resina (II) se describirá en lo sucesivo en el presente documento.

Composición de resina de formación (II)

45 La composición de resina (II) preparada de esa manera se puede alimentar en el extrusor como tal para la formación de un producto. De forma alternativa, la composición de resina (II) se puede convertir en gránulos de forma preliminar con el uso de una máquina de fusión por amasado tal como un extrusor de tornillo único o un extrusor de tornillo doble mediante un procedimiento conocido, y los gránulos resultantes se puede alimentar en el extrusor para la formación de un producto. La temperatura de formación por fusión para el extrusor de fusión se selecciona normalmente entre el intervalo de 150 °C a 300 °C.

50 Aunque es posible mezclar una cantidad apropiada de un tipo igual o un tipo diferente de una resina de poliolefina con la composición de resina (II) y alimentar la mezcla resultante en el extrusor, es preferente en términos de productividad y economía alimentar la composición de resina (II) como tal en el extrusor para la formación de un producto.

55 En la composición de resina (II), el producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) está presente normalmente en una proporción inferior a 0,3 partes basado en un total de 100 partes de la resina de poliolefina (D) y del EVOH (E). El límite superior es preferentemente 0,28 partes, de forma particularmente preferente 0,25 partes. No se limita particularmente un límite inferior, pero es normalmente 0,001 partes, preferentemente 0,01 partes, de forma particularmente preferente 0,05 partes. Si la proporción del producto de saponificación de EVA de mayor contenido de

etileno (B) es demasiado baja, se echara a perder el efecto de la eliminación de la deposición del producto de separación de fase (acumulación en el dado). Por otra parte, si la proporción del producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) es demasiado alta, se echara a perder el efecto de eliminación de la coloración de la capa de remolido.

- 5 Cuando cualquiera de las resinas de los restos pulverizados contiene el producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B), la cantidad del producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) de los restos pulverizados se añade a la cantidad total del producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) de la composición de resina de modificación (I).

- 10 La composición de resina de formación (II) se forma en cualquier producto. Los ejemplos de los productos incluyen películas, láminas, cintas, tazas, bandejas, tubos, botellas, tuberías, filamentos, productos de extrusión de perfil y productos de forma indefinida.

- 15 En el procedimiento de formación, el producto resultante se somete a menudo a un procedimiento de estiramiento térmico para mejorar las propiedades del producto formado y conferir al producto la forma deseada de recipiente. El procedimiento de estiramiento térmico en el presente documento significa un procedimiento para formar homogéneamente una película, lámina o forma preliminar calentada térmicamente de forma uniforme, en una taza, una bandeja, un tubo, una botella o una película por medio de un mandril, un tapón, vacío, y presión o soplado. Los procedimientos de estiramiento térmico a modo de ejemplo incluyen un procedimiento de estiramiento por rodillo, un procedimiento de estiramiento por tensión, un procedimiento de estiramiento tubular, un procedimiento de estiramiento por soplado, un procedimiento de formación al vacío, un procedimiento de formación a presión y un procedimiento de formación al vacío/presión. El procedimiento de estiramiento térmico se puede realizar basado en un estiramiento uniaxial o a un estiramiento biaxial. El estiramiento biaxial se puede conseguir mediante un procedimiento de estiramiento biaxial simultáneo o un procedimiento de estiramiento biaxial secuencial. La temperatura de estiramiento es normalmente de 60 °C a 170 °C, preferentemente de 80 °C a 160 °C.

- 25 La composición de resina (II) se usa normalmente no solo para la producción de los productos formados a modo de ejemplo mencionados anteriormente sino también para la formación de al menos una capa (capa de remolido) del laminado. En lo sucesivo el presente documento se describirá en detalle un laminado que incluye la capa de remolido.

Laminado que incluye una capa de remolido

- 30 El laminado que incluye la capa de remolido se requiere únicamente para incluir al menos una capa compuesta por la composición de resina (II) mencionada anteriormente, e incluye preferentemente una capa de resina de poliolefina y una capa de EVOH además de la capa de remolido y, según necesidades, una capa de resina adhesiva.

- 35 Ejemplos específicos de la estructura estratificada del laminado que tiene la capa de remolido incluyen una estructura de capa de resina de poliolefina/capa de remolido/capa de resina adhesiva/capa de EVOH, una estructura de capa de resina de poliolefina/capa de remolido/capa de resina adhesiva/capa de EVOH/capa de resina adhesiva/capa de resina de poliolefina, una estructura de capa de resina de poliolefina/capa de remolido/capa de resina adhesiva/capa de EVOH/capa de resina adhesiva/capa de resina de poliolefina, una estructura de capa de resina de poliolefina/capa de remolido/capa de resina adhesiva/capa de EVOH/capa de resina adhesiva/capa de resina de poliolefina, una estructura de capa de resina de poliolefina/capa de remolido/capa de resina adhesiva/capa de EVOH/capa de resina adhesiva/capa de resina de poliolefina, una estructura de capa de resina de poliolefina/capa de remolido/capa de resina adhesiva/capa de EVOH/capa de resina adhesiva/capa de resina de poliolefina, una estructura de capa de resina de poliolefina/capa de remolido/capa de resina adhesiva/capa de EVOH/capa de resina adhesiva/capa de remolido/capa de resina de poliolefina y una estructura de capa de resina de poliolefina/capa de resina adhesiva/capa de EVOH/capa de remolido/capa de resina de poliolefina.

- 45 El espesor de las capas respectivas del laminado que incluye la capa de remolido se determina dependiendo de la estructura estratificada, el tipo de la resina de poliolefina, el fin de uso, la forma del recipiente y las propiedades requeridas. La capa de remolido tiene normalmente un espesor de 5 a 5000 μm , preferentemente de 30 a 1000 μm . La capa de EVOH tiene normalmente un espesor de 5 a 500 μm , preferentemente de 10 a 200 μm . La capa de resina de poliolefina tiene normalmente un espesor de 5 a 5000 μm , preferentemente de 30 a 1000 μm . Cuando el laminado incluye la capa de resina adhesiva, la capa de resina adhesiva tiene normalmente un espesor de 5 a 400 μm , preferentemente de 10 a 150 μm .

- 50 La proporción de espesor entre la capa de remolido y la capa de resina de poliolefina es normalmente de 1/5 a 10/1, preferentemente de 1/2 a 5/1. La proporción de espesor entre la capa de remolido/capa de EVOH es normalmente de 1/1 a 100/1, preferentemente de 5/1 a 20/1.

Procedimiento de producción para el laminado que incluye la capa de remolido

- 55 Para la producción del laminado que incluye la capa de remolido, se pueden usar como ingredientes los mismos tipos de resinas que las que se han empleado para la formación de los laminados de restos, y se puede emplear el mismo procedimiento. Más específicamente, el laminado que incluye la capa de remolido se produce usando los mismos tipos de resina de poliolefina, EVOH y resina adhesiva que los empleados respectivamente para la capa de resina de poliolefina, la capa de EVOH y la capa de resina adhesiva del laminado de restos, y usando cualquiera de los siguientes

procedimientos de laminado a modo de ejemplo.

5 Los procedimientos de laminado a modo de ejemplo para la producción del laminado incluyen: un procedimiento tal que la composición de resina (II) se extruye por fusión en una película o lámina de EVOH para laminación; un procedimiento tal que la composición de resina (II) se extruye por fusión en una capa base de poliolefina para laminación; un procedimiento tal que la resina de EVOH o de la poliolefina se co-extruye con la composición de resina (II); y un procedimiento tal que una película o lámina de EVOH o de la resina de poliolefina y una película o lámina de la composición de resina (II) se laminan en seco con el uso de un adhesivo tal como un compuesto orgánico de titanio, un compuesto de isocianato, un compuesto de poliéster o un compuesto de poliuretano. La temperatura de formación por fusión para la extrusión por fusión esta normalmente en el intervalo de 150 °C a 300 °C.

10 La preparación de la composición de resina de formación (II) mediante la mezcla de la composición de resina de modificación (I) con los restos para el reciclado de los restos y la producción del laminado de acuerdo con una realización preferente de la presente invención se muestra en la Figura 1.

15 El laminado que incluye la capa de remolido se usa como tal para la producción de productos que tienen diversas formas. El laminado se somete preferentemente a un procedimiento de estiramiento térmico para la mejora de las propiedades del mismo y para la producción de un recipiente que tiene la forma deseada.

El procedimiento de estiramiento térmico en el presente documento significa un procedimiento para formar homogéneamente una película, lámina o forma preliminar calentada térmicamente de forma uniforme, en una taza, una bandeja, un tubo, una botella o una película por medio de un mandril, un tapón, vacío, y presión o soplado.

20 Los procedimientos de estiramiento térmico a modo de ejemplo incluyen un procedimiento de estiramiento por rodillo, un procedimiento de estiramiento por tensión, un procedimiento de estiramiento tubular, un procedimiento de estiramiento por soplado, un procedimiento de formación al vacío, un procedimiento de formación a presión y un procedimiento de formación al vacío/presión. Para el estiramiento biaxial, se puede usar un procedimiento de estiramiento biaxial simultáneo o un procedimiento de estiramiento biaxial secuencial. La temperatura de estiramiento es normalmente de 60 °C a 170 °C, preferentemente de 80 °C a 160 °C. El procedimiento de estiramiento térmico puede basarse en un estiramiento uniaxial o en un estiramiento biaxial. El procedimiento de estiramiento térmico se realiza preferentemente con una mayor proporción de estirado de modo que proporcione un producto formado estirado que no tenga agujeritos, grietas, estiramiento desigual, espesor de pared desigual, deslaminado durante el estiramiento, y sea excelente en la propiedad de barrera gaseosa y otras propiedades físicas.

30 Como se ha descrito anteriormente, los restos que se van a usar para la capa de remolido pueden incluir también una capa de remolido. Un laminado que incluye al menos una capa de remolido que contiene tales restos se puede formar mediante el mismo procedimiento empleando los mismos tipos de resinas que contenían los restos como ingredientes. Es decir, el laminado que incluye al menos una capa de remolido (producto reciclado) se puede producir usando la composición de resina (II) preparada a partir de los restos, y los restos del producto reciclado se reciclan de nuevo para formar una capa de remolido del laminado (producto re-reciclado).

35 El procedimiento de reciclado no se limita a los procedimientos mencionados anteriormente, sino que el reciclado se puede conseguir: [1] usando un laminado de restos que incluye diferentes tipos de capas de resina de poliolefina y diferentes tipos de capas de EVOH y/o diferentes tipos de laminados de restos para el mismo tipo de la capa de remolido; o [2] usando los restos para la formación de una capa de remolido de un laminado que contiene una resina de poliolefina y un EVOH que son diferentes de la resina de poliolefina y el EVOH contenidos en los restos.

40 Los ejemplos de la resina de poliolefina, el EVOH y la resina adhesiva que se van a usar respectivamente para la capa de resina de poliolefina, la capa de EVOH y la capa de resina adhesiva del laminado que incluye al menos una capa de remolido y se recicla más de dos veces mediante el procedimiento de producción de laminado que usa la composición de resina (II) de la invención son los empleados para el laminado que se ha descrito anteriormente.

45 Se pueden añadir un antioxidante, un estabilizador de calor, un estabilizador de luz, un lubricante, un agente antiestático, un agente de núcleo cristalino, un plastificante, un colorante, un absorbente UV, un tensioactivo, un agente antibacteriano, un desecante, un secuestrador de oxígeno, un antibloqueante, un agente de deslizamiento, una carga orgánica o inorgánica y similares, a las capas del laminado de la invención en una cantidad que no perjudique los efectos de la presente invención.

50 El laminado que se ha descrito anteriormente se puede formar no solo en una lámina o una película sino también en una tubería, un tubo, o un recipiente tal como un tanque o una botella de la misma manera que el laminado mencionado anteriormente mediante el mismo procedimiento de formación que se ha descrito anteriormente. Además, el laminado se puede recalentar normalmente de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 170 °C y se puede estirar para formarse en un contenedor tal como una botella, un tubo, una taza o una bandeja mediante el procedimiento mencionado anteriormente, es decir, mediante un procedimiento de estiramiento por soplado o un procedimiento de estiramiento (formación al vacío, formación a presión, formación al vacío/presión).

55 El laminado resultante se puede someter a un tratamiento de calor, un tratamiento de refrigeración, un procedimiento de laminado, un procedimiento de impresión, un procedimiento de laminado en seco, un procedimiento de revestimiento en

solución/fundido, un procedimiento de formación de bolsas, un procedimiento de estirado profundo, un procedimiento de formación de cajas, un procedimiento de formación de tubos o un procedimiento de procesamiento de mástil, según necesidades.

- 5 El laminado preparado de ese modo, tanto si es un producto reciclado como si es un producto re-reciclado, es útil para la formación de diversos recipientes para alimentos generales, condimentos tales como mayonesa y aderezo, alimentos fermentados tales como pasta de soja fermentada, alimentos aceitosos y grasos tales como aceite de ensalada, sopa, bebidas, cosméticos, productos farmacéuticos, detergentes, perfumes, reactivos industriales, productos agroquímicos, combustibles y similares. En particular, el laminado es útil para recipientes de alimentos semisólidos y condimentos tales como mayonesa, ketchup, salsa, pasta de soja fermentada, wasabi japonés, mostaza, y salsa para carne de vacuno a la parrilla, botellas y recipientes tubulares para bebidas líquidas y condimentos tales como aceite de ensalada, sake japonés cocido, sake japonés refinado, cerveza, vino, zumo, té negro, bebidas deportivas, agua mineral y leche, recipientes de tipo taza para alimentos semisólidos y condimentos tales como fruta, gelatina, pudín, yogur, mayonesa, pasta de soja fermentada, arroz preparado, alimentos preparados y sopa, y recipientes de tipo bandeja para carne cruda, alimentos preparados de carne (jamón, tocino, salchichas y similares), arroz cocinado y alimentos para mascotas.

15 Ejemplos

La presente invención se describirá en lo sucesivo en el presente documento mediante ejemplos específicos. Se debería entender que la invención no se limita a los ejemplos dentro del ámbito de la invención.

Antes de la descripción de los Ejemplos y de los Ejemplos Comparativos de la invención, se describirán a continuación los ingredientes.

20 1. Ingredientes para la composición de resina (I)

EVA (A)

Copolímero de etileno-acetato de vinilo (ULTRATHENE 3B53A disponible en Tosoh Corporation, y que tiene un contenido de acetato de vinilo de un 28 % en peso, y un MFR de 5,7 g/10 minutos (a 190 °C con una carga de 2160 g)).

Resina comparativa con EVA (A)

- 25 Polietileno de baja densidad (NOVATEC LD LF320H disponible en Japan Polyethylene Inc., y que tiene una densidad de 0,924 g/cm³, y un MFR de 1,1 g/10 minutos (a 190 °C con una carga de 2160 g)).

Producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B)

- 30 Copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (MELTHENE H0051K disponible en Tosoh Corporation, y que tiene un contenido de etileno de un 89 % en moles, un grado de saponificación de un 99 % en moles, y un MFR de 6,5 g/10 minutos (a 190 °C con una carga de 2160 g)).

Hidrotalcita (C1)

Solución sólida de hidrotalcita (ZHT-4A disponible en Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.).

Sal metálica de un ácido graso superior (C2)

Estearato de calcio (NISSAN CALCIUM STEARATE S disponible en NOF Corporation).

35 Antioxidante

Pentaeritritol-tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato (IRGANOX 1010 disponible en Ciba Specialty Chemicals Inc.).

2. Ingredientes de los laminados de restos

Resina de poliolefina (D)

- 40 Polipropileno (NOVATEC PP EA9 disponible en Japan Polypropylene Corporation, y que tiene una densidad de 0,90 g/cm³, y un MFR de 0,5 g/10 minutos (a 230 °C con una carga de 2160 g)).

EVOH (E)

- 45 Copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (mezcla fundida preparada mediante la mezcla de un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de un 32 % en moles, un grado de saponificación de un 99,6 % en moles y un MFR de 3,5 g/10 minutos (a 210 °C con una carga de 2160 g) y que contiene ácido bórico en una proporción de un 0,015 % a base de boro, acetato sódico en una proporción de un 0,015 % a base de sodio y dihidrogenofosfato de calcio en una proporción de un 0,005 % a base de restos fosfato, y un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de un 44 % en moles, un grado de

saponificación de un 97,0 % en moles y un MFR de 3,5 g/10 minutos (a 210 °C con una carga de 2160 g) y que contiene ácido bórico en una proporción de un 0,01 % a base de boro y acetato sódico en una proporción de un 0,01 % a base de sodio, en una proporción en peso de 75/25 por medio de un extrusor de tornillo doble).

Resina adhesiva

- 5 Copolímero aleatorio de etileno-propileno modificado por injerto con anhídrido maleico (MODIC AP P604V disponible en Mitsubishi Chemical Corporation, y que tiene una densidad de 0,90 g/cm³ y un MFR de 3,2 g/10 minutos (a 230 °C con una carga de 2160 g)).

Las composiciones de resina (I) y los laminados de restos se prepararon usando los ingredientes mencionados anteriormente.

10 **1. Preparación de las composiciones de resina (I) (Ejemplos 1 a 5 (no de acuerdo con la invención) y Ejemplos Comparativos 1 y 2)**

Los gránulos de las composiciones de resina (I) de acuerdo con los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos se prepararon cada uno mediante la mezcla de los ingredientes en las proporciones mostradas en la Tabla 1 y la fusión por amasado de la mezcla resultante mediante un extrusor de doble tornillo corrotatorio. Las condiciones de la fusión por amasado fueron las siguientes:

Condiciones de la fusión por amasado

- Aparato de fusión por amasado: Extrusor de doble tornillo corrotatorio que tiene un diámetro de 30 mm y una proporción L/D de 42.
- Condiciones: Temperatura de 210 °C, velocidad de rotación del tornillo de 160 rpm, tasa de extrusión de 10 kg/h, período medio de amasado de resina de 2 minutos.

Tabla 1

	(partes en peso)						
	Ejemplo (no de acuerdo con la invención)					Ejemplo Comparativo	
	1	2	3	4	5	1	2
Composición de resina (I)							
EVA (A)	85	95	90	70	88	-	40
Polietileno	-	-	-	-	-	85	-
Producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B)	5	5	5	20	2	5	50
Solución sólida de hidrotalcita	5	-	5	5	5	5	5
Estearato de calcio	5	-	-	5	5	5	5
Antioxidante	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2	0,5	0,5
Proporción de (B) basado en 100 partes de (A)	5,9	5,3	5,6	28,6	2,3	-	125

2. Preparación de laminados de restos

Las composiciones modelo, que se consideraron que eran equivalentes a los laminados de restos que sirven cada uno como material para las composiciones de resina (II), se prepararon cada una mediante la mezcla de seco de 89 partes de gránulos de polipropileno, 5 partes de gránulos de EVOH y 2 partes de gránulos de resina adhesiva (en el Ejemplo 9 y el Ejemplo Comparativo 4, 92 partes de gránulos de polipropileno, 3 partes de gránulos de EVOH y 4 partes de gránulos de resina adhesiva). Incluso si se considera que las composiciones modelo preparadas cada una mediante la mezcla de los ingredientes en la proporción en peso calculada a partir de la proporción de espesor de las respectivas capas del laminado son equivalentes a los laminados de restos, se proporcionan los mismos efectos sin ningún problema.

3. Preparación de las composiciones de resina (II) (Ejemplos 6 a 10 y Ejemplos Comparativos 3 a 5)

Las composiciones de resina (II) deseadas se prepararon cada una mediante la mezcla en seco de 96 partes de gránulos del laminado de restos resultante (composición modelo) y 4 partes de gránulos de la composición de resina (I) resultante (en el Ejemplo 9 y el Ejemplo Comparativo 4, 99 partes de gránulos de los restos y 1 parte de gránulos de la

composición (I) resultante). Las proporciones de los ingredientes de cada una de las composiciones se muestran en la Tabla 2. La proporción del producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno basado en un total de 100 partes de la poliolefina y el EVOH también se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

(partes en peso)								
Composición de resina (II)	Ejemplo					Ejemplo Comparativo		
	6	7	8	9	10	3	4	5
Composición de resina								
Composición de resina usada (Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos Comparativos 1, 2)	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	-
EVA (A)	3,38	3,76	3,56	0,7	3,52	-	0,4	-
Polietileno	-	-	-	-	-	3,38	-	-
Producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,08	0,2	0,5	-
Solución sólida de hidrotalcita	0,2	-	0,21	0,05	0,2	0,2	0,05	-
Estearato de calcio	0,2	-	-	0,05	0,2	0,2	0,05	-
Antioxidante	0,02	0,02	0,02	0,005	0,008	0,02	0,005	-
Restos								
Polipropileno (D)	89	89	89	92	89	89	92	89
EVOH (E)	5	5	5	3	5	5	3	5
Resina adhesiva	2	2	2	4	2	2	4	2
Proporción del producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) basado en un total de 100 partes de (D) + (E)	0,21	0,21	0,21	0,2	0,09	0,21	0,51	-

5 **4. Productos formados**

Se formaron películas de capa única por medio de un extrusor de tornillo único usando las composiciones de resina (II) de los Ejemplos 5 a 8 y los Ejemplos Comparativos 3 a 5 preparadas de ese modo. Las condiciones para la formación de la película de capa única son las siguientes.

Condiciones de formación de película

- 10 • Extrusor: diámetro de 40 mm y proporción de L/D de 28.

ES 2 423 488 T3

- Tornillo: de tipo rosca completa con un CR de 3,5.
 - Paquete de filtros (para la retirada de materia extraña): incluye tres filtros de malla 90/120/90 (apilado uno sobre otro)
 - Dado: de tipo percha con un ancho de 450 mm.
- 5 • Temperaturas: 180 °C, 200 °C, 220 °C, 230 °C, 230 °C y 230 °C en C1, C2, C3, C4, A y D (C1 a C4, A y D indican las partes de calentamiento del extrusor. Más específicamente, C1 a C4 son partes del barril del extrusor dispuestas en este orden desde el lado de la tolva. C4 es el extremo distal del tornillo, A es una parte del adaptador, y D es una parte del dado).
- Velocidad de rotación del tornillo: 40 rpm.
- 10 • Velocidad de estirado: 2 m/minuto.
- Temperatura del rodillo: 80 °C.
 - Espesor de la película: 100 µm.

15 Se evaluó la apariencia de las películas resultantes (agujeros, homogeneidad de la superficie y coloración) mediante inspección visual de acuerdo con los siguientes procedimientos de ensayo. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Agujeros

Se midió el número de agujeros por 1000 cm² de área de cada una de las películas, y las películas se evaluaron cada una basado en los siguientes criterios:

- 20
- Menos de 2 agujeros.
 - △ De 2 a 4 agujeros.
 - × 5 agujeros o más.

Homogeneidad de la superficie

Cada una de las películas se inspeccionó visualmente y se evaluaron basado en los siguientes criterios:

- 25
- ⊙ No se observaron ni patrones de líneas/ondas ni rugosidad superficial.
 - Apenas se observaron patrones de líneas/ondas y rugosidad superficial.
 - △ Se observaron ligeros patrones de líneas/ondas y rugosidad superficial.
 - × Se observaron considerables patrones de líneas/ondas y rugosidad superficial.

Coloración

30 Cada una de las películas se inspeccionó visualmente, y se evaluó la coloración (enrosecido) basado en los siguientes criterios:

- No se observó ninguna coloración (ni amarilleado ni enrojecido).
- △ Se observó una ligera coloración (amarilleado o enrojecido).
- × Se observó una visible coloración (amarilleado o enrojecido).

Tabla 3

	Ejemplo					Ejemplo Comparativo		
	6	7	8	9	10	3	4	5
Agujeros	○	○	○	○	○	○	○	×
Homogeneidad de la superficie	⊙	○	⊙	⊙	⊙	×	⊙	×
Coloración (enrosecido)	○	○	○	○	○	○	×	○

35 Por otra parte, el procedimiento en el que cada una de las composiciones de resina (II) de los Ejemplos 6 a 10 y los Ejemplos Comparativos 3 a 5 preparados de esa manera se extruyeron por fusión (formación de gránulos por fusión) por medio de un extrusor de tornillo único se repitió cinco veces, y las composiciones de resina (II) se evaluaron para el producto de separación de fase (acumulación en el dado). Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

Las condiciones de extrusión por fusión son las siguientes.

- Extrusor: diámetro de 40 mm y proporción de L/D de 28.
- Tornillo: de tipo rosca completa con un CR de 3,5.
- Paquete de filtros: mallas de 90/120/90.
- 5 • Dado: de tipo percha con un ancho de 450 mm.
- Temperaturas: 180 °C, 200 °C, 220 °C, 230 °C, 230 °C y 230 °C en C1, C2, C3, C4, A y D (C1 a C4, A y D indican las partes de calentamiento del extrusor. Más específicamente, C1 a C4 son partes del barril del extrusor dispuestas en este orden desde el lado de la tolva. C4 es el extremo distal del tornillo, A es una parte del adaptador, y D es una parte del dado).
- 10 • Velocidad de rotación del tornillo: 40 rpm.

Producto de separación de fase depositado en el labio del dado

Se recogió el producto de separación de fase depositado en el labio del dado durante el procedimiento de extrusión por fusión repetido cinco veces, y se evaluaron cada una de las composiciones de resina (II) basado en los siguientes criterios relacionados con el peso total del producto de separación de fase depositado.

- 15 ⊙ El peso total del producto de separación de fase depositado fue inferior a 0,05 g.
 ○ El peso total del producto de separación de fase depositado fue no inferior a 0,05 g e inferior a 0,1 g.
 △ El peso total del producto de separación de fase depositado fue no inferior a 0,1 g e inferior a 0,2 g.
 X El peso total del producto de separación de fase depositado fue no inferior a 0,2 g.

Producto de separación de fase depositado en la superficie del tornillo

- 20 Después de repetirse cinco veces el procedimiento de extrusión por fusión, se extrajo del tornillo y se inspeccionó visualmente para la deposición de producto de separación de fase en la superficie del tornillo. Además, se recogió el producto de separación de fase depositado en la superficie del tornillo, y se midió el peso total del producto de separación de fase depositado. Se evaluó cada una de las composiciones de resina (II) basado en los siguientes criterios.
- 25 ⊙ No se observó prácticamente nada de producto de separación de fase (inferior a 0,1 g).
 ○ Apenas se observó el producto de separación de fase depositado (no inferior a 0,1 g e inferior a 0,2 g).
 △ Se observó ligeramente el producto de separación de fase depositado (no inferior a 0,2 g e inferior a 0,3 g).
 X Se observó abundantemente el producto de separación de fase depositado (no inferior a 0,3 g).

Tabla 4

	Ejemplo					Ejemplo Comparativo		
	6	7	8	9	10	3	4	5
Producto de separación de fase depositado en el labio del dado								
Valor medido (g)	0,049	0,071	0,059	0,085	0,0044	0,229	0,070	0,363
Evaluación	⊙	○	○	○	⊙	X	○	X
Producto de separación de fase depositado entre la superficie del tornillo								
Evaluación	⊙	○	⊙	○	⊙	△	○	X

- 30 Como resulta evidente a partir de los resultados anteriores, las películas formadas de las composiciones de resina (II) de los Ejemplos 6 a 10 (correspondientes a las composiciones de resina (I) de los Ejemplos 1 a 5) estaban básicamente libres de agujeros, y eran excelentes en la homogeneidad de la superficie. Además, las películas estaban libres de coloración y básicamente libres de la aparición y deposición del producto de separación de fase durante la formación por fusión y, por lo tanto, eran totalmente excelentes.
- 35 Por otra parte, la película formada de la composición de resina del Ejemplo Comparativo 3 (correspondiente al Ejemplo Comparativo 1) que no contiene ningún componente (A) fue peor en la homogeneidad de superficie, y se depositó el producto de separación de fase en el labio del dado. La película formada de la composición de resina del Ejemplo Comparativo 4 (correspondiente al Ejemplo Comparativo 2) que contiene el componente (B) en una proporción mayor que la especificada en la presente invención sufrió coloración (enrosecido), y tuvo peor apariencia. La película formada de la composición de resina del Ejemplo Comparativo 5 que no contiene la composición de resina (I) pero que contiene solo los restos sufrió de agujeros, homogeneidad de superficie considerablemente peor, y aparición y deposición considerable del producto de separación de fase.
- 40

Las composiciones de resina (II) de los Ejemplos 6 a 10 fueron más eficaces para evitar la coloración de los productos formados, confiriendo a los productos formados una apariencia excelente, y evitando la aparición y la deposición del producto de separación de fase, que las composiciones de resina de los Ejemplos Comparativos. Cuando las composiciones de resina (II) se usaron cada una como material para al menos una capa del laminado, se proporcionaron los mismos efectos excelentes que se han descrito anteriormente.

Ejemplos 11 a 14

El Ejemplo 11 fue básicamente igual que el Ejemplo 6, excepto en que se usó una resina adhesiva diferente para los restos.

El Ejemplo 12 fue básicamente igual que el Ejemplo 11, excepto en que los restos y la composición de resina (I) se mezclaron con una proporción de mezcla diferente.

Los Ejemplos 13 y 14 fueron básicamente iguales que los Ejemplos 11 y 12, excepto en que se usó un EVOH que contiene grupos 1,2-diol en la cadena lateral en lugar de EVOH para los restos.

1. Preparación de las composiciones de resina (I)

Se usó una composición de resina (I) preparada empleando los mismos ingredientes y condiciones de preparación que en el Ejemplo 1.

2. Preparación de laminados de restos

Las composiciones modelo, que se consideraron que eran equivalentes a los laminados de restos que sirven cada uno como material para las composiciones de resina (II), se prepararon cada una mediante la mezcla de seco de 89 partes de gránulos de polipropileno, 5 partes de gránulos de EVOH y 2 partes de gránulos de resina adhesiva (en los Ejemplos 12 y 14, 92 partes de gránulos de polipropileno, 3 partes de gránulos de EVOH y 4 partes de gránulos de resina adhesiva). Incluso si se considera que las composiciones modelo preparadas cada una mediante la mezcla de los ingredientes en la proporción en peso calculada a partir de la proporción de espesor de las respectivas capas del laminado son equivalentes a los laminados de restos, se proporcionan los mismos efectos sin ningún problema.

Resina de poliolefina (D)

Se usó polipropileno (NOVATEC PP EA9 disponible en Japan Polypropylene Corporation, y que tiene una densidad de 0,90 g/cm³ y un MFR de 0,5 g/10 minutos (a 230 °C con una carga de 2160 g)).

EVOH (E-1)

Se usó copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de un 32 % en moles, un grado de saponificación de un 99,6 % en moles y un MFR de 3,5 g/10 minutos (a 210 °C con una carga de 2160 g).

EVOH (E-2)

Se usó copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (que tiene una unidad estructural representada por la fórmula (3a)) que tiene un contenido de etileno de un 32 % en moles, un grado de saponificación de un 99,6 % en moles y un MFR de 3,5 g/10 minutos (a 210 °C con una carga de 2160 g) y que contiene un 1,0 % en moles de una estructura de 1,2 glicol.

Resina adhesiva

Se usó polipropileno modificado por injerto con anhídrido maleico (Plexar PX6002 disponible en EQUISTAR, y que tiene una densidad de 0,892 g/cm³ y un MFR de 2,3 g/10 minutos (a 230 °C con una carga de 2160 g)).

3. Preparación de las composiciones de resina (II) (Ejemplos 11 a 14)

Las composiciones de resina (II) deseadas se prepararon cada una mediante la mezcla en seco de 96 partes de gránulos del laminado de restos resultante (composición modelo) y 4 partes de gránulos de la composición de resina (I) resultante (en los Ejemplos 12 y 14, 99 partes de gránulos de los restos y 1 parte de gránulos de la composición (I) resultante). Las proporciones de los ingredientes de cada una de las composiciones se muestran en la Tabla 5. La proporción del producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) basado en un total de 100 partes de la poliolefina y el EVOH también se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Composición de resina de formación (II)	Ejemplo			
	11	12	13	14
Composición de resina				
Composición de resina (I) usada	Ejemplo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 1
EVA (A)	3,38	0,7	3,38	0,7
Polietileno	-	-	-	-
Producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B)	0,2	0,2	0,2	0,2
Solución sólida de hidrotalcita	0,2	0,05	0,2	0,05
Estearato de calcio	0,2	0,05	0,2	0,05
Antioxidante	0,02	0,005	0,02	0,005
Restos				
Polipropileno (D)	89	92	89	92
EVOH (E-1)	5	3	-	-
EVOH (E-2)	-	-	5	3
Resina adhesiva	2	4	2	4
Proporción del producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) basado en un total de 100 partes de (D) + (E)	0,21	0,2	0,21	0,2

4. Productos formados

5 Se formaron películas de capa única por medio de un extrusor de tornillo único usando las composiciones de resina (II) de los Ejemplos 11 a 14 preparadas de ese modo. Se emplearon las mismas condiciones que en los Ejemplos 5 a 8 para la formación de la película de capa única.

10 Se evaluó la apariencia de las películas resultantes (agujeros, homogeneidad de la superficie y coloración) mediante los mismos procedimientos de ensayo que en los Ejemplos 5 a 8. Además, se evaluó la resistencia al choque de las películas (impacto de película) y la dispersión de EVOH (estado de dispersión y diámetro de dispersión) mediante los siguientes procedimientos de ensayo. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

Resistencia al choque (ensayo de impacto de película)

Se determinaron los valores de impacto de película de las películas en las siguientes condiciones de valoración.

- Aparato: ensayador de impacto de película de tipo YSS (MODEL 181 disponible en Yasuda Seiki Seisakusho Ltd.).
- Bola de impacto: bola de plástico que tiene un radio de 12,5 mm.
- 15 • Carga: 15 kgf-cm.
- Condiciones de acondicionamiento de la película: acondicionamiento de humedad a un 50 % de HR a 23 °C durante 1 semana.

Estado de dispersión del EVOH

20 Se observó el estado de dispersión del EVOH en una parte central de la película con las siguientes condiciones de evaluación.

- Aparato: microscopio digital HD (Keyence's VH-Z450).
- Secciones de observación: sección TD y sección MD de la película.
- Magnificación de la medida: observación a 450x.
- 25 • Procedimiento de observación: se aplicó una solución de yodo a las secciones de la película antes de la observación, y las secciones de la película que se observaron con partes de las mismas coloreadas con yodo se consideraron como la resina de EVOH y las partes no coloreadas de las mismas se consideraron como el polipropileno o la resina adhesiva.

- Procedimiento de evaluación: la película se evaluó para los estados de aglomeración del EVOH en las secciones de la película observada basado en los siguientes criterios.

- 5 ⊙ El EVOH estaba disperso de forma homogénea sin aglomeración.
- O Se observó en la parte central una mínima capa de aglomeración de EVOH que tenía un espesor inferior a 3 μm, pero el EVOH estaba disperso básicamente de forma homogénea.
- Δ Se observó en la parte central una capa de aglomeración de EVOH que tenía un espesor no inferior a 3 μm e inferior a 10 μm.
- X Se observó en la parte central una capa de aglomeración de EVOH que tenía un espesor no inferior a 10 μm.

Diámetro de dispersión del EVOH

10 Se observó el estado de dispersión del EVOH en la parte central de la película en las siguientes condiciones de evaluación.

- Aparato: microscopio digital HD (Keyence's VH-Z450).
- Secciones de observación: sección MD de la película.
- Magnificación de la medida: observación a 450x.
- 15 • Procedimiento de observación: se aplicó una solución de yodo a la sección de la película antes de la observación, y la sección de la película que se observó con partes de las mismas coloreadas con yodo se consideraron como la resina de EVOH y las partes no coloreadas de las mismas se consideraron como el polipropileno o la resina adhesiva.
- Procedimiento de evaluación: se determinó el diámetro L de MD promedio de partícula de las partículas dispersadas de EVOH observadas en un área de 50 μm x 50 μm a partir de la siguiente ecuación (1), y se evaluó basado en los siguientes criterios.
- 20

Diámetro L de MD promedio de partícula (μm)

$$= (\text{suma de los diámetros de MD de partícula de las partículas dispersadas}) / (\text{número de partículas dispersadas}) \dots (1)$$

- 25 ⊙ Las partículas de EVOH estaban finamente dispersadas teniendo un diámetro L promedio de partícula inferior a 5 μm.
- O Las partículas de EVOH estaban dispersadas teniendo un diámetro L promedio de partícula no inferior a 5 μm e inferior a 10 μm.
- Δ Las partículas de EVOH estaban dispersadas teniendo un diámetro L promedio de partícula no inferior a 10 μm e inferior a 15 μm.
- 30 X Las partículas de EVOH estaban dispersadas teniendo un diámetro L promedio de partícula no inferior a 15 μm.

Tabla 6

	Ejemplo			
	11	12	13	14
Agujeros	O	O	O	O
Homogeneidad de superficie	⊙	⊙	⊙	⊙
Coloración (enrosecido)	O	O	O	O
Impacto de película (kgf-cm)	4,7	2,5	5,0	3,4
Estado de dispersión del EVOH	O	Δ	⊙	O
Diámetro de partícula del EVOH dispersado	⊙	O	⊙	⊙

35 Como es evidente a partir de los resultados anteriores, las composiciones de resina (II) de los Ejemplos 11 a 14 que contienen la composición de resina (I) del Ejemplo 1 fueron eficaces para la prevención de los agujeros y la coloración y para la mejora de la homogeneidad de la superficie de la capa reciclada incluso con los restos que contienen la resina adhesiva diferente de la de los Ejemplos 1 a 5. Las composiciones de resina (II) de los Ejemplos 11 a 14 que contienen la composición de resina (I) del Ejemplo 1 fueron satisfactorias en la resistencia al impacto. En particular, las composiciones de resina (II) de los Ejemplos 13 y 14 que contienen el EVOH que tiene la unidad estructural de 1,2-glicol representada por la fórmula (3a) mencionada anteriormente fueron más excelentes en la resistencia al impacto. Cuando

40

estas composiciones de formación se observaron al microscopio, se descubrió que las partículas de EVOH estaban homogénea y finamente dispersadas en cada una de las composiciones de resina (II). La resistencia al impacto se atribuyó supuestamente a la fina dispersión de las partículas del EVOH que tiene la unidad estructural de 1,2-glicol representada por la fórmula (3a) mencionada anteriormente.

5 **1. Preparación de la composición de resina (I)**

El Ejemplo 15 fue básicamente igual que el Ejemplo 1, excepto en que se usó un polietileno como resina de poliolefina para los restos.

El Ejemplo Comparativo 7 fue básicamente igual que el Ejemplo 15, excepto en que se usó una composición de resina (I) que no contiene ningún modificador de EVA (Ejemplo Comparativo 6).

10 **2. Preparación de laminados de restos**

Las composiciones modelo, que se consideraron que eran equivalentes a los laminados de restos que sirven cada una como material para las composiciones de resina (II), se prepararon cada una mediante la mezcla de seco de 91 partes de gránulos de polietileno (resina de poliolefina (D-1)), 3 partes de gránulos de EVOH (E-3) y 2 partes de gránulos de resina adhesiva. Incluso si se considera que las composiciones modelo preparadas cada una mediante la mezcla de los ingredientes en la proporción en peso calculada a partir de la proporción de espesor de las respectivas capas del laminado son equivalentes a los laminados de restos, se proporcionan los mismos efectos sin ningún problema.

Resina de poliolefina (D-1)

Polietileno de alta densidad (NOVATEC HD HB431 disponible en Japan Polyethylene Corporation, y que tiene una densidad de 0,957 g/cm³, un punto de fusión de 134 °C y un MFR de 0,35 g/10 minutos (a 190 °C con una carga de 2160 g))

EVOH (E-3)

Copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de un 32 % en moles, un grado de saponificación de un 99,6 % en moles y un MFR de 3,5 g/10 minutos (a 210 °C con una carga de 2160 g), y que contiene ácido bórico en una proporción de un 0,015 % a base de boro, acetato sódico en una proporción de un 0,015 % a base de sodio y dihidrogenofosfato de calcio en una proporción de un 0,005 % a base de restos fosfato.

Resina adhesiva

Polietileno de alta densidad modificado por injerto con anhídrido maleico (MODIC AP H511V disponible en Mitsubishi Chemical Corporation, y que tiene una densidad de 0,94 g/cm³, un punto de fusión de 133 °C y un MFR de 0,3 g/10 minutos (a 190 °C con una carga de 2160 g))

30 **3. Preparación de las composiciones de resina (II) (Ejemplo 15 y Ejemplo Comparativo 7)**

Las composiciones de resina (II) deseadas se prepararon cada una mediante la mezcla de seco de 96 partes de gránulos del laminado de restos resultante (composición modelo) y 4 partes de gránulos de la composición de resina (I) resultante. Las proporciones de los ingredientes de cada una de las composiciones se muestran en la Tabla 7. La proporción del producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) basado en un total de 100 partes de la poliolefina (D-1) y el EVOH (E-3) también se muestran en la Tabla 7.

Composición de resina (II)	Tabla 7 (partes en peso)	
	Ejemplo 15	Ejemplo Comparativo 7
Composición de resina (II)		
Composición de resina (I) usada	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 6
EVA (A)	3,38	-
Polietileno	-	2,8
Producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B)	0,2	0,8
Solución sólida de hidrotalcita	0,2	0,2
Estearato de calcio	0,2	0,2

(continuación)

Composición de resina (II)		
Antioxidante	0,02	0,008
Restos		
Poliolefina (D-1)	91	91
EVOH (E-3)	3	3
Resina adhesiva	2	2
Proporción del producto de saponificación de EVA de mayor contenido de etileno (B) basado en un total de 100 partes de (D) + (E)	0,21	0,85

4. Producto formado

5 Se formaron películas de capa única por medio de un extrusor de tornillo único usando las composiciones de resina (II) del Ejemplo 15 y del Ejemplo Comparativo 7 preparadas de ese modo. Se emplearon las mismas condiciones que en los Ejemplos 5 a 8 para la formación de película de capa única.

Se evaluó la apariencia de las películas resultantes (agujeros, homogeneidad de la superficie y coloración) mediante los procedimientos de ensayo de empleados en los Ejemplos 5 a 8. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

	Ejemplo 15	Ejemplo Comparativo 7
Agujeros	○	○
Homogeneidad de la superficie	⊙	△
Coloración (enrosecido)	○	X

10

15 Por otra parte, se repitió cinco veces un procedimiento en el que cada una de las composiciones de resina (II) del Ejemplo 15 y el Ejemplo Comparativo 7 preparadas de ese modo se extruyeron por fusión (formación de gránulos por fusión) por medio de un extrusor de tornillo único como en los Ejemplos 5 a 8, y las composiciones de resina (II) se evaluaron mediante el siguiente procedimiento de ensayo para la deposición de los productos de separación de fase (acumulación en el dado). Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9

	Ejemplo 15	Ejemplo Comparativo 7
Producto de separación de fase depositado en el labio del dado		
Valor medido (g)	0,075	0,09
Evaluación	○	○
Producto de separación de fase depositado en la superficie del tornillo	⊙	○

20

Como resulta evidente a partir de los resultados anteriores, la película formada de la composición de resina (II) del Ejemplo 15 (correspondiente a la composición de resina (I) del Ejemplo 1) está básicamente libre de agujeros, y es superior en homogeneidad de superficie. Además, la película estaba libre de coloración y básicamente libre de la aparición y deposición del producto de separación de fase durante la formación por fusión y, por lo tanto, totalmente excelente.

Por otra parte, la película formada de la composición de resina del Ejemplo Comparativo 7 (correspondiente a la composición de resina (I) del Ejemplo Comparativo 6) que no contiene EVA (componente (A)) fue peor en homogeneidad de superficie y apariencia, y sufrió coloración (enrosecido).

25

Por lo tanto, la composición de resina (II) del Ejemplo 15 fue más eficaz para evitar la coloración del producto formado, confiriendo al producto formado una apariencia excelente, y evitando la aparición y deposición del producto de separación de fase, que la composición de resina del Ejemplo Comparativo 7. Cuando la composición de resina (II) se

usa como material para al menos una capa de un laminado, se proporcionarán los mismos efectos excelentes que se han descrito anteriormente.

Aplicabilidad industrial

- 5 La composición de resina (I) se mezcla con un laminado de restos (un material de desecho tal como residuos y márgenes de los extremos de productos y productos defectuosos que se producen durante la producción de los productos, y los residuos de productos moldeados/formados después de su uso en diversas aplicaciones) que incluye una capa de una resina de poliolefina y una capa de EVOH para el reciclado del laminado de restos. Cuando la composición de resina (II) resultante se forma por fusión para el reciclado, el producto formado está libre de coloración y es excelente en transparencia. Además, la presente invención evita los problemas de la técnica anterior mencionados
- 10 anteriormente, es decir, la producción de gelificación después de la formación por fusión de la composición de resina (II) y la aparición de patrones de onda y agujeros en el producto formado, y es altamente eficaz para la prevención de la aparición del producto de separación de fase (acumulación en el dado). El producto formado es particularmente útil como material de envasado para alimentos y fármacos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina (II) que comprende:

un laminado de restos que incluye una capa de una resina de poliolefina (D) y una capa de un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (E) que tiene un contenido de etileno de un 10 a un 60 % en moles; y
 5 una composición de resina (I) que se usa para la modificación del laminado de restos que incluye una capa de una resina de poliolefina (D) y una capa de un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (E) que tiene un contenido de etileno de un 10 a un 60 % en moles que comprende:

un copolímero de etileno-acetato de vinilo sin saponificar (A) que tiene un contenido de acetato de vinilo de un 1 a un 60 % en moles y que tiene un caudal de fusión de 0,1 a 100 g/10 minutos a 190 °C con una
 10 carga de 2160 g; y

un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) que tiene un contenido de etileno no inferior a un 70 % en moles;

en la que el componente (B) está presente en una proporción de 1 a 30 partes en peso basado en 100 partes en peso del componente (A), y

15 en la que el componente (A) y el componente (B) están presentes en una proporción total de un 70 a un 100 % en peso basado en el peso total de la composición de resina.

2. Una composición de resina (II) como se ha expuesto en la reivindicación 1, en la que el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) tiene un contenido de etileno de un 70 a un 98 % en moles.

3. Una composición de resina (II) como se ha expuesto en la reivindicación 1 o 2, en la que el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) tiene un grado de saponificación no inferior a un 20 % en moles.

4. Una composición de resina (II) como se ha expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la composición de resina (I) comprende además al menos una seleccionada entre una hidrotalcita (C1) y una sal metálica de ácido graso superior (C2) en una proporción de 1 a 30 partes en peso basado en 100 partes en peso del copolímero de etileno-acetato de vinilo sin saponificar (A).

5. Una composición de resina (II) como se ha expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) está presente en una proporción inferior a 0,3 partes en peso basado en un total de 100 partes en peso de la resina de poliolefina (D) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (E).

6. Una composición de resina (II) como se ha expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que una proporción (x)/(y) del peso (x) del laminado de restos que incluye la capa de la resina de poliolefina (D) y la capa del copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (E) con respecto al peso (y) de la composición de resina (I) que contiene el copolímero de etileno-acetato de vinilo sin saponificar (A) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) es (x)/(y) = 99,5/0,5 a 60/40.

7. Un laminado que comprende al menos una capa compuesta por una composición de resina (II) como se ha expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Un procedimiento de producción de laminado que comprende las etapas de:

fundir por amasado una composición de resina (II) como se ha expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; y

formar un laminado que incluye al menos una capa compuesta por la composición de resina (II).

Figura 1

