(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 569 243**

(51) Int. Cl.:

B32B 27/28 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2011** **E 11775068 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016** **EP 2565032**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de una estructura multicapa**

(30) Prioridad:

28.04.2010 JP 2010104029

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.05.2016

(73) Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621, Sakazu
Kurashiki-shi, Okayama 710-0801, JP

(72) Inventor/es:

IGARASHI, TAKEYUKI;
HANEDA, YASUHIKO y
KITAMURA, MASAHIRO

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 569 243 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de una estructura multicapa

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para producir una estructura multicapa que tiene una capa de composición de resina que contiene una poliolefina y un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado.

Técnica anterior

Convencionalmente, las estructuras multicapa que incluyen una capa realizada a partir de poliolefina, tal como polietileno y polipropileno, y una capa realizada a partir de un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (que en lo sucesivo se abreviará como EVOH) excelente en propiedades de barrera se usan ampliamente en diversas aplicaciones, particularmente en envases de alimentos y depósitos de combustible, aprovechando sus propiedades de barrera. Esta estructura multicapa se usa en diversos productos moldeados, tales como películas, láminas, vasos, bandejas, y botellas. En este momento, existe la posibilidad de recoger y moldear los trozos, los productos defectuosos, y similares que se generan al obtener los diversos productos moldeados por fusión, para ser reutilizados como al menos una capa de una estructura multicapa, que incluye una capa de poliolefina y una capa de EVOH. Esta técnica de recuperación es útil desde la perspectiva de reducción de desechos y de costes, y se emplea ampliamente.

Sin embargo, cuando se reutiliza un remolido de una estructura multicapa que incluye una capa de poliolefina y una capa de EVOH, se produce una gelificación debido a una degradación térmica durante el moldeo por fusión o porque el material degradado se adhiere al interior de la extrusora y, por lo tanto, era difícil llevar a cabo un moldeo por fusión continuo durante un largo período de tiempo. Asimismo, puesto que este material degradado se incorpora frecuentemente a la mezcla para formar un producto moldeado, se creaban problemas al generar ojo de pez y una materia extraña de separación de fase (atascamiento de boquilla) en un producto moldeado así obtenido. Además, cuando se produce una estructura multicapa de manera continua, se produce y empeora una opacidad irregular (disminución parcial de la transparencia), y, por lo tanto, había un problema de empeoramiento en la estabilidad de suministro y en la capacidad de elaboración prolongada.

Como medida para resolver estos problemas, el Documento de patente 1 describe una estructura multicapa que tiene una capa realizada a partir de una composición de resina con un copolímero de etileno-acetato de vinilo y un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado, con un contenido de etileno del 70% en moles o más, incorporado en un remolido de un producto estratificado que incluye una capa de resina basada en poliolefina y una capa de EVOH. Se considera que en esta estructura multicapa, se evita el atascamiento de la boquilla y la decoloración, obteniéndose una excelente apariencia. Sin embargo, en el caso de producir una estructura multicapa de manera continua, a veces aparece y empeora una opacidad irregular, y por lo tanto a veces se produce una falta de estabilidad en el suministro y de la capacidad de elaboración prolongada.

Documento de patente de la técnica anterior

Documento de patente

Documento de patente 1: JP 2009-97010A

Compendio de la invención

Problemas a resolver por la invención

La presente invención se hizo para resolver los problemas mencionados previamente, y es un objeto de la presente invención, proporcionar un método para producir una estructura multicapa a la que se suprime la generación y empeoramiento de una opacidad irregular, usando una remolido de una estructura multicapa que tiene una capa de composición de resina que contiene una poliolefina y un EVOH.

Medios para resolver los problemas

Los problemas citados previamente se resuelven proporcionando un método para producir una estructura multicapa, que comprende las etapas de: obtener un remolido (C) moliendo una estructura multicapa (B) que tiene una capa de una composición de resina (A), seguido de tamizado; y obtener una estructura multicapa (F) que tiene una capa de una composición de resina (E) realizada amasando en masa fundida el remolido (C) y una poliolefina (D), en donde

la composición de resina (A) contiene una poliolefina (G), un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (H) con un contenido de etileno de 20 a 65% en moles y con un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 96% o superior, un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (I) con un contenido de etileno de 68 a 98% en moles y con un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 20% o superior, y un agente antiestático (J), y

una relación en masa (H/I) de copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (H) a copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (I) de 0,1 a 10.

En este momento, se prefiere que la estructura multicapa (F) obtenida, tenga una capa de la composición de resina (E) realizada amasando en masa fundida el remolido (C), la poliolefina (D), y un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (K) con un contenido de etileno de 68 a 98% en moles y con un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 20% o superior. También, se prefiere obtener el remolido (C) moliendo la estructura multicapa (B), seguido de tamizado para eliminar partículas que tengan un diámetro de partículas de 0,1 mm o inferior. También, se prefiere que el remolido (C) tenga una densidad aparente de 0,55 a 0,8 g/ml. También, se prefiere que el contenido de agente antiestático (J) en el remolido (C) sea de 50 a 15.000 ppm, basado en el remolido (C) total. También, se prefiere que el remolido (C) tenga un potencial de carga de 0 kV.

También, se prefiere que el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (H) en la composición de resina (A), tenga un diámetro de partícula dispersa de 1,8 µm o inferior. También, se prefiere que el contenido de copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (H) en la composición de resina (A) sea de 1 a 10% en masa.

Efectos de la invención

Según la presente invención, es posible producir una estructura multicapa en la que se suprime la generación y empeoramiento de la opacidad irregular, usando un remolido de una estructura multicapa que tiene una capa de composición de resina que contiene una poliolefina y un EVOH.

Modo de llevar a cabo la invención

Un método de producción de la presente invención es un método para producir una estructura multicapa, que comprende las etapas de: obtener un remolido (C) moliendo una estructura multicapa (B) que tiene una capa de una composición de resina (A), seguida de tamizado; y obtener una estructura multicapa (F) que tiene una capa de una composición de resina (E) realizada amasando en masa fundida el remolido (C) y una poliolefina (D).

La composición de resina (A) usada en la presente memoria contiene una poliolefina (G), un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (H) con un contenido de etileno de 20 a 65% en moles y con un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 96% o superior (en lo sucesivo, el copolímero (H) puede abreviarse como EVOH (H)), un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (I) con un contenido de etileno de 68 a 98% en moles y con un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 20% o superior (en lo sucesivo, el copolímero (I) puede abreviarse como S-EVOH (I)), y un agente antiestático (J).

La poliolefina (G) presente en la composición de resina (A) contiene: polietileno (de baja densidad, lineal de baja densidad, de densidad media, de alta densidad, o similar); un copolímero basado en etileno obtenido al copolimerizar etileno con α-olefinas, tales como 1-buteno, 1-hexeno, y 4-metil-1-penteno, o éster acrílico; polipropileno; un copolímero basado en propileno obtenido al copolimerizar propileno con α-olefinas, tales como etileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 4-metil-1-penteno; poli(1-buteno), poli(4-metil-1-penteno), o poliolefina modificada obtenida haciendo reaccionar anhídrido maléico con la poliolefina descrita antes; una resina ionomérica; o similar. Entre todas, es preferida una resina basada en polipropileno, tal como polipropileno y un copolimero basado en propileno, o una resina basada en polietileno, tal como polietileno y un copolímero basado en etileno, prefiriéndose especialmente una resina basada en polipropileno. Se puede usar un tipo de poliolefina (G) de manera individual, o en combinación de dos o más tipos.

El EVOH (H) presente en la composición de resina (A) se obtiene al saponificar las unidades de acetato de vinilo en un copolímero de etileno y acetato de vinilo. Un EVOH con menor contenido de etileno y alto grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo, es más probable que se convierta en defectuoso en cuanto a compatibilidad con la poliolefina. En cambio, cuando un EVOH tiene un contenido de etileno excesivamente alto, las propiedades de barrera a gas disminuyen. Además, un EVOH con un bajo grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo, es más probable que se convierta en defectuoso en cuanto a la estabilidad térmica del EVOH propiamente dicho. Desde esta perspectiva, el EVOH (H) tiene un contenido de etileno de 20 a 65% en moles. Se prefiere que el contenido de etileno sea del 25% en moles o superior. El contenido de etileno es preferiblemente del 55% en moles o inferior y más preferiblemente del 50% en moles o inferior. Mientras que, el EVOH (H) tiene unidades de acetato de vinilo con un grado de saponificación del 96% o superior, preferiblemente del 98% o superior, y aún más preferiblemente del 99% o superior. En particular, se usa preferiblemente en la presente invención un EVOH con un contenido de etileno de 20 a 65% en moles y un grado de saponificación del 99% o superior, debido a que se obtienen recipientes con excelentes propiedades de barrera a gas usándolo en capas con poliolefina.

El EVOH (H) también puede tener otro monómero polimerizable copolimerizado en el mismo, siempre que no inhiba los efectos de la invención, el cual está generalmente en el intervalo de 5% en moles o inferior. Este monómero polimerizable puede incluir, por ejemplo: α-olefinas, tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 4-metil-1-penteno; éster (met)acrílico; ácido carboxílico insaturado, tal como ácido maléico, ácido fumárico, y ácido itacónico; alquil vinil éter; N-(2-dimetilaminoetil)metacrilamida o sus compuestos cuaternarios, N-vinilimidazol o sus compuestos cuaternarios, N-vinilpirrolidona, N,N-butoximetil acrilamida, viniltrimetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, vinildimetilmetoxisilano, y similares.

El EVOH (H) tiene un índice de fluidez en masa fundida (MI; medido a 190°C, bajo una bajo carga de 2.160 g) preferiblemente de 0,1 g/10 minutos o superior, más preferiblemente de 0,5 g/10 minutos o superior. El EVOH (H) tiene un índice de fluidez en masa fundida preferiblemente de 100 g/10 minutos o inferior, más preferiblemente de 50 g/10 minutos o inferior, y lo más preferiblemente de 30 g/10 minutos o inferior. En este momento, desde la perspectiva de la dispersabilidad del EVOH (E), una relación [MI (EVOH)/MI (PO)] cuando el MI del EVOH (H) es MI (EVOH) y el MI (medido a 190°C, bajo una carga de 2.160 g) de poliolefina es MI (PO) es preferiblemente de 0,1 a 100 y más preferiblemente de 0,3 a 50. Se debe resaltar que, para aquellos que tienen un punto de fusión de aproximadamente 190°C o superior a 190°C, un MI se define como un valor obtenido al medir una pluralidad de temperaturas del punto de fusión o superiores bajo una carga de 2.160 g y trazando los resultados con valores recíprocos de temperaturas absolutas en la abscisa frente a los logaritmos de caudales en masa fundida (MFR) en la ordenada, en un gráfico semilogarítmico para la extrapolación a 190°C.

El S-EVOH (I) presente en la composición de resina (A) es un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (I) con un contenido de etileno de 68 a 98% en moles y con un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 20% o superior, y tiene un alto contenido de etileno y un efecto de mejorar significativamente la compatibilidad de la poliolefina (G) y el EVOH (H). Se prefiere que el S-EVOH (I) tenga un contenido de etileno de 70 % en moles o superior. Mientras que, el contenido de etileno del S-EVOH (I) es preferiblemente del 96% en moles o inferior y más preferiblemente del 94% en moles o inferior. Las unidades de acetato de vinilo más preferiblemente tienen un grado de saponificación del 30% o superior y aún más preferiblemente del 40% o superior. Un límite superior del grado de saponificación no se limita particularmente y también puede ser del 99 % en moles o superior, y también es posible usar uno sustancialmente que tenga un grado de saponificación de aproximadamente 100%. Cuando el contenido de etileno es inferior a 68% en moles o superior a 98% en moles, o las unidades de acetato de vinilo tienen un grado de saponificación inferior a 20%, el efecto de mejorar la compatibilidad de la poliolefina (G) y el EVOH (H) se convierte en insuficiente.

El S-EVOH (I) tiene un contenido de etileno superior al contenido de etileno del EVOH (H). Desde la perspectiva de mejorar la compatibilidad de la poliolefina (G) y el EVOH (H), la diferencia entre el contenido de etileno del S-EVOH (I) y el contenido de etileno del EVOH (H) es preferiblemente del 10% en moles o superior y más preferiblemente del 20% en moles o superior.

El S-EVOH (I) tiene un MI (medido a 190°C, bajo una carga de 2.160 g) preferiblemente de 0,1 g/10 minutos o superior, más preferiblemente de 0,5 g/10 minutos o superior, y aún más preferiblemente de 1 g/10 minutos o superior. Mientras que, el S-EVOH (I) tiene el MI preferiblemente de 100 g/10 minutos o inferior, más preferiblemente de 50 g/10 minutos o inferior, y aún más preferiblemente de 30 g/10 minutos o inferior. El S-EVOH (I) también se puede modificar con ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo, y este ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo puede incluir, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico, y ácido itacónico; éster metílico o etílico de los anteriores ácidos; anhídrido maléico, anhídrido itacónico, y similares. Un tipo de éstos se puede usar de manera individual, o en combinación de dos o más tipos.

Como agente antiestático (J) presente en la composición de resina (A), es posible usar un compuesto conocido por ser capaz de mezclarse con la composición de resina (A). Por ejemplo, éste puede incluir agentes antiestáticos catiónicos que tienen un grupo funcional catiónico, tal como una sal de amonio cuaternario, una sal de piridinio, y grupos amino primario, secundario y terciario; agentes antiestáticos aniónicos que tienen grupo funcional aniónico, tal como sulfonato, sulfato, fosfonato, y fosfato; agentes antiestáticos anfóteros, tales como alquil betaina y un derivado de los mismos, imidazolina y un derivado de la misma, y alanina y un derivado de la misma; agentes antiestáticos no iónicos, tales como aminoalcohol y un derivado del mismo, glicerina y un derivado de la misma, y polietilenglicol y un derivado del mismo; y polímeros conductores de iones obtenidos al polimerizar o copolimerizar un monómero que tiene el grupo conductor de iones catiónico, aniónico, o anfótero mencionado previamente. Un tipo de estos agentes antiestáticos se pueden usar de manera individual, o en combinación de dos o más tipos.

Como componentes presentes en la composición de resina (A), además de la poliolefina (G), el EVOH (H), el S-EVOH (I) y el agente antiestático (J) mencionados previamente, se prefiere incorporar un copolímero de etileno-acetato de vinilo (L) (en lo sucesivo, puede abreviarse como EVAc (L)). La incorporación del EVAc (L) permite potenciar la dispersabilidad del EVOH (H), para obtener un producto molido con un diámetro de partícula molida uniforme durante la molienda, y en consecuencia evitar generar y empeorar el grado de opacidad irregular de una estructura multicapa así obtenida. El EVAc (L) puede ser un copolímero aleatorio obtenido al polimerizar etileno con acetato de vinilo mediante un método conocido y también puede ser un copolímero de tipo ternario obtenido al copolimerizar luego otro monómero y un EVAc modificado obtenido por modificación, por injerto o similar. Las unidades de acetato de vinilo del EVAc (L) no están saponificadas y su contenido es preferiblemente de 2 a 40% en moles y más preferiblemente de 5 a 25% en moles. Cuando el contenido de unidades de acetato de vinilo es inferior a 2% en moles o superior a 40% en moles, puede no obtenerse un efecto suficiente para mejorar la dispersabilidad del EVOH (H). El EVAc (L) tiene preferiblemente un índice de fluidez en masa fundida (MI; medido a 190°C, bajo una carga de 2.160 g) de 0,1 a 50 g/10 minutos, más preferiblemente de 0,5 a 30 g/10 minutos, y aún más preferiblemente de 1 a 20 g/10 minutos.

Como componentes presentes en la composición de resina (A), además de la poliolefina (G), el EVOH (H), el S-EVOH (I) y el agente antiestático (J) mencionados previamente, también se prefiere incorporar una sal metálica de

ácido graso (M). Al incorporar la sal metálica de ácido graso (M) se facilita la supresión de generación de ojo de pez en un producto moldeado obtenido al reutilizar un remolido. La sal metálica de ácido graso (M) puede incluir una sal metálica de ácido alifático superior con un número de átomos de carbono de 10 a 26, tal como ácido láurico, ácido esteárico, ácido mirístico, ácido behénico, y ácido montanóico, en particular una sal metálica de Grupo I, II, o III de la tabla periódica, la cual es, por ejemplo, una sal de sodio, una sal de potasio, una sal de calcio, y una sal de magnesio. También es posible usar una sal de cinc o sal de plomo del ácido graso antes mencionado. Entre estas, se prefiere una sal metálica de Grupo II de la tabla periódica, tal como una sal de calcio, y una sal de magnesio, puesto que produce efecto al añadirse en una pequeña cantidad.

Asimismo, como los componentes presentes en la composición de resina (A), además de la poliolefina (G), el EVOH (H), el S-EVOH (I) y el agente antiestático (J) mencionados previamente, también se prefiere incorporar hidrotalcita (N). Al incorporar la hidrotalcita (N) se facilita la supresión de generación de ojo de pez en un producto moldeado obtenido al reutilizar un remolido. La hidrotalcita (N) puede incluir preferiblemente hidrotalcita de sal doble (N) representada por:

$M_xAl_y(OH)_{2x+3y-2z}(b)_z \bullet aH_2O$

(m indica uno o más de Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, y Sn, b indica CO_3 o HPO_4, x, y, y z son números positivos, a es 0 o un número positivo, y $2x + 3y - 2z > 0$).

En la hidrotalcita antes mencionada, se prefiere que m sea Mg, Ca, o Zn, y se prefiere aún más que esta sea una combinación de dos o más de los mismos. Entre estas hidrotalcitas, ejemplos de las particularmente preferidas pueden ser como sigue:

$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \bullet 4H_2O$;

$Mg_8Al_2(OH)_{20}CO_3 \bullet 5H_2O$;

$Mg_5Al_2(OH)_{14}CO_3 \bullet 4H_2O$;

$Mg_{10}Al_2(OH)_{22}(CO_3)_2 \bullet 4H_2O$;

$Mg_6Al_2(OH)_{16}HPO_4 \bullet 4H_2O$;

$Ca_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \bullet 4H_2O$;

$Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \bullet 4H_2O$;

$Mg_3ZnAl_2(OH)_{12}CO_3 \bullet 2{,}7H_2O$;

$Mg_6Zn_2Al_2(OH)_{20}CO_3 \bullet 1{,}6H_2O$;

$Mg_5Zn_{1,7}Al_{3,3}(OH)_{20}(CO_3)_{1,65} \bullet 4{,}5H_2O$.

También es posible incorporar otros aditivos a la composición de resina (A) siempre que no inhiban los efectos de la invención. Ejemplos de dicho aditivo puede incluir un antioxidante, un absorbedor de luz ultravioleta, un plastificante, un lubricante, una carga, y otros compuestos poliméricos. Ejemplos específicos de aditivos pueden incluir los siguientes.

Antioxidante: 2,5-di-t-butilhidroquinona, 2,6-di-t-butil-p-cresol, 4,4′-tiobis(6-t-butilfenol), 2,2′-metilenbis(4-metil-6-t-butilfenol), octadecil-3-(3′,5′-di-t-butil-4′-hidroxifenil)propionato, 4,4′-tiobis(6-t-butilfenol), y similares.

Absorbedor de luz ultravioleta: etilen-2-ciano-3,3′-difenilacrilato, 2-(2′-hidroxi-5′-metilfenil)benzotriazol, 2-(2′-hidroxi-3′-t-butil-5′-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2′-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona, y similares.

Plastificante: ftaláto de dimetilo, ftaláto de dietilo, ftaláto de dioctilo, cera, parafina líquida, éster fosfato, y similares.

Lubricante: etilen bis-amida de ácido esteárico, estearato de butilo, ácido esteárico, y similares.

Carga: fibras de vidrio, amianto, balasnita, silicato de calcio, y similares.

Además, también se pueden incorporar muchos otros compuestos poliméricos a la composición de resina (A) siempre que no inhiban las acciones y los efectos de la presente invención.

Se prefiere que la composición de resina (A) contenga de 80 a 99% en masa de la poliolefina (G). Cuando el contenido de poliolefina (G) es superior a 99% en masa, no se pueden obtener los efectos sobre la reducción de desechos por recuperación y, por consiguiente, no es lo más preferible desde el punto de vista económico. Se prefiere especialmente, que el contenido de poliolefina (G) sea del 98% en masa o inferior. En cambio, cuando el contenido de poliolefina (G) es inferior a 80% en masa, existe una tendencia a empeorar la transparencia de una

estructura multicapa así obtenida. Se prefiere especialmente que el contenido de poliolefina (G) sea del 83% en masa o superior.

Se prefiere que la composición de resina (A) contenga de 1 a 10% en masa del EVOH (H). Cuando el contenido de EVOH (H) es superior a 10 % en masa, la dispersión del EVOH (H) se convierte en insuficiente y lo más probable es que ocurra una variación del diámetro de partícula molida durante la molienda. Asimismo, es probable que se produzca una opacidad irregular en una estructura multicapa así obtenida. Se prefiere especialmente que el contenido de EVOH (H) sea del 9% en masa o inferior. En cambio, cuando el contenido de EVOH (H) es inferior a 1% en masa, no se pueden obtener los efectos sobre la reducción de desechos por recuperación y, por consiguiente, no es lo preferible desde el punto de vista económico. Se prefiere especialmente que el contenido de EVOH (H) sea del 1,5% en masa o superior.

Se prefiere que la composición de resina (A) contenga de 0,1 a 20 % en masa del S-EVOH (I). Cuando el contenido de S-EVOH (I) es superior a 20% en masa, existe una tendencia al empeoramiento de la transparencia. Se prefiere especialmente, que el contenido de S-EVOH (I) sea del 10 % en masa o inferior. En cambio, cuando el contenido de S-EVOH (I) es inferior a 0,1 % en masa, la dispersión del EVOH (H) se convierte en insuficiente y lo más probable es que ocurra una variación en el diámetro de partícula molida durante la molienda. Asimismo, es probable que se produzca y empeore una opacidad irregular de una estructura multicapa así obtenida. Se prefiere especialmente que el contenido de S-EVOH (I) sea del 0,5% en masa o superior.

Se prefiere que la composición de resina (A) contenga de 50 a 20.000 ppm del agente antiestático (J). Cuando el contenido de agente antiestático (J) es superior a 20.000 ppm, existe una tendencia a que empeore la lisura de la superficie de una estructura multicapa así obtenida y que disminuya la transparencia. Se prefiere especialmente, que el contenido del agente antiestático (J) sea de 15.000 ppm o inferior. En cambio, cuando el contenido del agente antiestático (J) es inferior a 50 ppm, la velocidad de cambio de la composición tras reutilizar un remolido a veces se convierte en un problema. Se prefiere especialmente, que el contenido de agente antiestático (J) sea de 200 ppm o superior.

Se prefiere que la composición de resina (A) contenga de 0 a 20% en masa de EVAc (L). Cuando el contenido de EVAc (L) es superior a 20% en masa, existe una tendencia al empeoramiento de la transparencia. Se prefiere especialmente, que el contenido de EVAc (L) sea del 18 % en masa o inferior. En cambio, la composición de resina (A) también puede no contener EVAc (L). Sin embargo, el contenido de EVAc (L) es preferiblemente del 0,1% en masa o superior y aún más preferiblemente del 0,5% en masa o superior, desde la perspectiva de mejorar la dispersabilidad del EVOH (H).

Se prefiere que la composición de resina (A) contenga de 0,05 a 2% en masa de la sal metálica de ácido graso (M). Cuando el contenido de sal metálica de ácido graso (M) es superior a 2% en masa, existe una tendencia a generar un ojo de pez derivado de la sal metálica de ácido graso (M) no fundida. Se prefiere especialmente, que el contenido de sal metálica de ácido graso (M) sea del 1% en masa o inferior. Sin embargo, cuando el contenido de sal metálica de ácido graso (M) es inferior a 0,05% en masa, no se puede suprimir fácilmente que se genere un ojo de pez en un producto moldeado obtenido al reutilizar un remolido. Se prefiere especialmente, que el contenido de sal metálica de ácido graso (M) contenido sea del 0,075% en masa o superior.

Se prefiere que la composición de resina (A) contenga de 0,05 a 2% en masa de la hidrotalcita (N). Cuando el contenido de hidrotalcita (N) es superior a 2% en masa, existe una tendencia a generar un ojo de pez derivado de la hidrotalcita (N) no fundida. Se prefiere especialmente, que el contenido de hidrotalcita (N) sea del 1% en masa o inferior. Sin embargo, cuando el contenido de hidrotalcita (N) es inferior a 0,05% en masa, no se puede suprimir fácilmente que se genere un ojo de pez en un producto moldeado obtenido al reutilizar un remolido. Se prefiere especialmente, que el contenido de hidrotalcita (N) sea del 0,075 % en masa o superior.

Se requiere que, en la composición de resina (A), la relación en masa (H/I) de EVOH (H) a S-EVOH (I) sea de 0,1 a 10. Cuando la relación en masa (H/I) es superior a 10, la dispersión del EVOH (H) se convierte en insuficiente y se produce una variación en el diámetro de partícula molida durante la molienda. Asimismo, es probable que se produzca y empeore la opacidad irregular de una estructura multicapa así obtenida. La relación en masa (H/I) es preferiblemente 9 o inferior. Sin embargo, en caso de que la relación en masa (H/I) sea inferior a 0,1, incluso cuando se añade el S-EVOH (I), no se obtiene ningún otro efecto de mejorar la dispersabilidad del EVOH (H). Se prefiere que la relación en masa (H/I) sea 0,5 o superior.

Se prefiere que, en la composición de resina (A), la relación en masa (L/I) de EVAc (L) a S-EVOH (I) sea 15 o inferior. En caso de que la relación en masa (L/I) sea superior a 15, incluso cuando se añade el EVAc (L), no se obtiene fácilmente ningún otro efecto de mejorar la dispersabilidad del EVOH (H). Se prefiere especialmente, que la relación en masa (L/I) sea 13 o inferior. En cambio, la composición de resina (A) también puede no contener EVAc (L). Sin embargo, la relación en masa (L/I) es preferiblemente del 0,1% en masa o superior, desde la perspectiva de mejorar la dispersabilidad del EVOH (H). Se prefiere especialmente, que la relación en masa (L/I) sea del 1% en masa o superior.

Un método de mezclamiento para obtener la composición de resina (A) no se limita particularmente, y puede incluir:

un método que comprende amasar en masa fundida tras mezclar en seco la poliolefina (G), el EVOH (H), el S-EVOH (I) y el agente antiestático (J) de una sola vez; un método que comprende amasar en masa fundida una porción de la poliolefina (G), el EVOH (H), el S-EVOH (I) y el agente antiestático (J) con antelación, seguido de la incorporación de otros componentes a la mezcla y amasar en masa fundida; y un método que comprende amasar en masa fundida después de combinar una estructura multicapa que contiene una porción de la poliolefina (G), el EVOH (H), el S-EVOH (I) y el agente antiestático (J) con otros componentes.

Entre todos, se prefiere especialmente un método que comprende amasar en masa fundida desechos recogidos de trozos y productos defectuosos generados, cuando se obtiene un objeto moldeado realizado a partir de una estructura multicapa, que contiene una capa de la poliolefina (G) y una capa del EVOH (H), el S-EVOH (I) y el agente antiestático (J). Por lo tanto, el aditivo incorporado cuando se amasan en masa fundida desechos recogidos se denomina agente de reciclado y, en la presente descripción, el S-EVOH (I) y el agente antiestático (J) se usan como agentes de reciclado. En este momento, en caso de añadir otro componente al S-EVOH (I) y al agente antiestático (J), se prefiere amasar previamente los mismos para obtener una composición de resina que contenga todos estos, antes de incorporarla a los desechos. Se prefiere incorporar este agente de reciclado en forma de pellets a los desechos. Se prefiere moler previamente los desechos al tamaño adecuado, y es un método preferido para producir la composición de resina (A) combinar en seco el agente de reciclado en forma de pellets con los desechos molidos, seguido de amasado en fundido. Como desechos, se pueden usar desechos obtenidos a partir de un objeto moldeado y también se pueden usar desechos relacionados, obtenidos a partir de dos o más objetos moldeados combinados. Puesto que una estructura multicapa que incluye una capa de la poliolefina (G) y una capa del EVOH (H) usualmente contiene además una capa de una resina adhesiva, hace que los desechos y la composición de resina obtenida a partir de la misma resulten contener la resina adhesiva. En la presente descripción, como la resina adhesiva, es posible usar preferiblemente una resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico insaturado o uno de sus derivados.

Asimismo, los desechos como materia prima para la composición de resina (A) también se pueden obtener a partir de una estructura multicapa que incluye una capa de remolido. Es decir, se puede producir un producto moldeado a partir de una estructura multicapa, que tiene una capa de remolido hecha de una composición de resina obtenida de un remolido y también se puede reutilizar desechos del producto moldeado como materia prima, para formar una capa de remolido en una estructura multicapa similar.

Puesto que no existe usualmente un gran cambio entre la composición de una estructura multicapa y la composición de desechos obtenida al moler la misma, la composición de la composición de resina (A) realizada amasando en masa fundida los desechos se puede calcular, aproximadamente, a partir de la composición de la estructura multicapa.

Cuando la composición de resina (A) contiene componentes distintos a la poliolefina (G), el EVOH (H), el S-EVOH (I) y el agente antiestático (J), el método de combinar esos componentes no se limita particularmente y estos se pueden combinar en operaciones similares a las de cada componente de (G) a (J) descritos previamente. Cuando la composición de resina (A) contiene el EVAc (L), la sal metálica de ácido graso (M), o la hidrotalcita (N), se prefiere especialmente añadir estos componentes al S-EVOH (I) y al agente antiestático (J) para usar como agente de reciclado. Para producir este agente de reciclado se emplea un método similar a los métodos descritos previamente.

Se prefiere que, en la composición de resina (A) así obtenida, la poliolefina (G) tenga partículas del EVOH (H) dispersadas en una matriz de la misma. El EVOH (H) en la composición de resina (A) tiene un diámetro de partícula dispersa de 1,8 μm o inferior. Cuando el diámetro de partícula dispersa del EVOH (H) es superior a 1,8 μm, la dispersión del EVOH (H) se convierte en insuficiente y se produce una variación en el diámetro de partícula molida durante la molienda. Asimismo, es probable que se produzca y empeore la opacidad irregular de una estructura multicapa así obtenida. El EVOH (H) tiene más preferiblemente un diámetro de partícula dispersa de 1,5 μm o inferior. En cambio, aunque el límite inferior del diámetro medio de partícula del EVOH (H) no se limita particularmente, hacer que el diámetro medio de partícula del EVOH (H) sea inferior a 0,1 μm no es realista, debido a que no se espera un efecto que mejore las propiedades de barrera a gas que merezca el enorme trabajo requerido.

Como método para producir la estructura multicapa (B) en la presente invención, se prefiere especialmente el denominado moldeo por coextrusión en el que se usan varias extrusoras, que corresponden a los tipos de capas de resina y capas de laminados de la resina, fundidas en cada extrusora en un moldeo por extrusión simultáneo. Como otro método, también es posible emplear un método de moldeo, tal como de revestimiento por extrusión y de laminación en seco. Además, la estructura multicapa en la presente invención se somete a una operación de estiramiento, tal como estiramiento uniaxial, estiramiento biaxial, y estiramiento por soplado, por lo que se permite también obtener un objeto moldeado con mejores propiedades mecánicas, propiedades de barrera a gas, y similares.

La estructura multicapa (B) en la presente invención tiene una capa de la composición de resina (A). Una realización preferida de la estructura multicapa (B), es una estructura multicapa que incluye al menos dos capas de una capa realizada a partir de la composición de resina (A) y una capa realizada a partir de un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (EVOH) con un contenido de etileno de 20 a 65% en moles y un grado de saponificación de

unidades de acetato de vinilo del 96% o superior. Indicando a una poliolefina como (PO) y a una resina adhesiva como (AD), es posible tener, por ejemplo, una constitución de capa como sigue. En la presente descripción, como resina adhesiva, es posible usar preferiblemente una resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico insaturado o uno de sus derivados.

Tres capas A/AD/EVOH.

Cuatro capas PO/A/AD/EVOH.

Cinco capas A/AD/EVOH/AD/A, PO/AD/EVOH/AD/A.

Seis capas PO/A/AD/EVOH/AD/PO, A/PO/AD/EVOH/AD/PO, A/PO/AD/EVOH/AD/A, PO/A/AD/EVOH/AD/A.

Siete capas PO/A/AD/EVOH/AD/A/PO.

Como el EVOH en la estructura multicapa (B), es posible usar uno igual a la descripción previa para el EVOH (H). Como la poliolefina (PO), es posible usar una igual a la descripción previa para la poliolefina (G). En el caso de haber una capa de AD en la estructura multicapa (B), se considera que una resina adhesiva (AD) está presente en el remolido (C) de la presente invención como un componente.

El método para producir una estructura multicapa de la presente invención incluye un método para producir una estructura multicapa, que comprende las etapas de: obtener un remolido (C) moliendo una estructura multicapa (B) que tiene una capa de una composición de resina (A), seguida de tamizado; y obtener una estructura multicapa (F) que tiene una capa de una composición de resina (E) obtenida al amasar en masa fundida el remolido (C) y una poliolefina (D). En este momento, se prefiere que la estructura multicapa (F) obtenida, tenga una capa de la composición de resina (E) obtenida amasando en masa fundida el remolido (C), la poliolefina (D), y un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (K) con un contenido de etileno de 68 a 98% en moles y un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 20% o superior (en lo sucesivo, puede abreviarse como un S-EVOH (K)).

En primer lugar, se proporciona una descripción de la etapa de obtención de un remolido (C) moliendo una estructura multicapa (B) que tiene una capa de una composición de resina (A), seguida de tamizado.

Un método para moler la estructura multicapa (B) no se limita particularmente, y ejemplos del mismo pueden incluir un método en el que ese usa un moledor, tal como una trituradora de mandíbula, trituradora de martillo, trituradora de rodillo, un molino de pantalla, un molino de chorro, un molino de rodillo, y un molino de vibración. Al llevar a cabo el tamizado del producto molido así obtenido, se facilita la obtención del remolido (C). En ese momento, se prefiere eliminar las partículas que tienen un diámetro de partículas de 0,1 mm o inferior. Usando un tamiz con aberturas superiores a 0,1 mm para eliminar el polvo fino, se facilita la eliminación de partículas que tienen un diámetro de partículas de 0,1 mm o inferior. En la presente descripción, las aberturas del tamiz se definen en JIS-Z8801. Cuando se incorpora el polvo fino al remolido (C), es probable que se produzca y empeore la opacidad irregular de una estructura multicapa así obtenida. Se prefiere especialmente, eliminar las partículas que tienen un diámetro de partículas de 0,5 mm o inferior, y se prefiere aún más eliminar las partículas que tienen un diámetro de partículas de 1 mm o inferior. También se prefiere eliminar las partículas que tienen un diámetro de partículas de 15 mm o superior, antes o después de eliminar el polvo fino. Al usar un tamiz con aberturas inferiores a 15 mm para eliminar los fragmentos grandes, se facilita la eliminación de las partículas que tienen un diámetro de partículas de 15 mm o superior. A veces, los fragmentos grandes, cuando se incorporan al remolido (C), se extruden sin fundir a través de una boquilla, y la porción sin fundir es probable que se convierta en ojo de pez. Se prefiere especialmente, eliminar partículas que tengan un diámetro de partículas de 10 mm o superior.

Se prefiere que el remolido (C) en la presente invención tenga una densidad aparente de 0,55 a 0,8 g/ml. Puesto que el remolido (C) contiene el polvo fino, la densidad aparente aumenta. La densidad aparente se convierte en un indicador de la variación del diámetro de partícula molida. En caso de que sea inferior a 0,55 g/ml, se produce una clasificación causada por la variación del diámetro de partícula molida, y la velocidad de cambio de la composición al reutilizar el remolido (C) a veces se convierte en un problema. Se prefiere especialmente, que el remolido (C) tenga una densidad aparente de 0,6 g/ml o superior. En caso de que sea superior a 0,8 g/ml, es probable que se produzca y empeore la opacidad irregular de una estructura multicapa así obtenida. Se prefiere especialmente, que el remolido (C) tenga una densidad aparente de 0,78 g/ml o inferior.

Se prefiere que el contenido de agente antiestático (J) en el remolido (C) sea de 50 a 15.000 ppm, basado en el total remolido (C). En caso de que sea inferior a 50 ppm, es probable que se produzca y empeore la opacidad irregular de una estructura multicapa así obtenida. Se prefiere especialmente, que el contenido de agente antiestático (J) sea de 200 ppm o superior. En caso de que sea superior a 15.000 ppm, es probable que empeore la lisura de la superficie de una estructura multicapa así obtenida. Se prefiere especialmente, que el contenido de agente antiestático (J) sea de 10.000 ppm o inferior.

Se prefiere que el remolido (C) tenga un potencial de carga de 0 kV. En caso de que el remolido (C) tenga un potencial de carga superior a 0 kV, es probable que ocurra un cambio en la composición tras reutilizar el remolido y

es probable que se produzca y empeore la opacidad irregular de una estructura multicapa así obtenida.

A continuación, se proporciona una descripción de la etapa en la que se obtiene la estructura multicapa (F) que tiene una capa de una composición de resina (E) realizada amasando en masa fundida el remolido (C) y una poliolefina (D).

Como método para obtener la composición de resina (E) amasando en masa fundida el remolido (C) y la poliolefina (D), es posible emplear un método similar al método para producir la composición de resina (A). En este momento, es posible usar, para la poliolefina (D), uno igual a la descripción previa para la poliolefina (G). Como S-EVOH (K), es posible usar uno igual a la descripción previa para el S-EVOH (I).

Como método para producir la estructura multicapa (F), es posible emplear un método similar al método para producir la estructura multicapa (B).

La estructura multicapa (F) en la presente invención tiene una capa de la composición de resina (E). Una realización de la estructura multicapa (F) se ejemplifica mediante una que tiene la composición de resina (E) como un sustituto de la composición de resina (A) en la realización de la estructura multicapa (B) descrita previamente.

En la estructura multicapa (F) obtenida mediante este método, se ha suprimido la generación y empeoramiento de la opacidad irregular y tiene una apariencia excelente, de manera que se usa preferiblemente para fabricar diversos productos moldeados, tales como películas, láminas, vasos, bandejas, y botellas.

Ejemplos

En los presentes ejemplos, se usaron las siguientes materias prima. En los ejemplos de producción, ejemplos, y ejemplos comparativos descritos a continuación, las partes están basadas en masa, a menos que se especifique otra cosa.

[Poliolefina (D) y Poliolefina (G)]

PP-1: polipropileno [densidad de 0,90 g/cm^3, índice de fluidez en masa fundida de 1,4 g/10 minutos (ASTM-D 1238, 230° C, carga de 2.160 g)], “NOVATEC PP EA7A” producido por Japan Polypropylen Corporation.

[EVOH (H)]

H-1: contenido de etileno del 32% en moles, grado de saponificación del 99,7% en moles, viscosidad limitante de 1,1 dL/g a 30°C en fenol acuoso, densidad de 1,15 g/cm^3, índice de fluidez en masa fundida de 1,6 g/10 minutos (ASTM-D 1238, 230°C, bajo una carga de 2.160 g).

[S-EVOH (I).]

F-1: contenido de etileno del 89% en moles, grado de saponificación del 97% en moles, índice de fluidez en masa fundida de 5,1 g/10 minutos (ASTM-D 1238, 190°C, bajo una carga de 2.160 g).

[Agente antiestático (J)]

J-1: un tensioactivo no iónico basado en éster de ácido graso, “CHEMISTAT 1100” producido por Sanyo Chemical Industries, Ltd.

[EVAc (L)]

L-1: contenido de acetato de vinilo del 19% en masa, índice de fluidez en masa fundida de 2,5 g/10 minutos (ASTM-D 1238, 190°C, bajo una carga de 2.160 g), “EVAFLEX EV460” producido por Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.

[Sal metálica de ácido graso (M)]

M-1: estearato de calcio

[Hidrotalcita (N)]

N-1: “ZHT-4A” producido por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.

[Otros]

Resina adhesiva: densidad de 0,90 g/cm^3, índice de fluidez en masa fundida de 3,2 g/10 minutos (ASTM-D 1238, 230°C, bajo una carga de 2.160 g), “MODIC AP P604V” producido por Mitsubishi Chemical Corporation.

Las mediciones se llevaron a cabo mediante los siguientes métodos respectivamente para la estructura multicapa (B) obtenida en los ejemplos con respecto a un diámetro de partícula dispersa del EVOH (H) presente en una capa

de la composición de resina (A), una densidad aparente, un potencial de carga, y una velocidad de cambio de la composición tras procesamiento durante una hora del remolido (C), y opacidad irregular de la estructura multicapa (F).

[Diámetro de partícula dispersa del EVOH (H) presente en la capa de la composición de resina (A)]

Se cortó cuidadosamente una estructura multicapa (B) con a microtomo en una dirección perpendicular a la superficie de la lámina y se recortó luego una capa de la composición de resina (A) usando un escalpelo. Se depositó platino mediante vapor sobre la sección transversal en una atmósfera de presión reducida. Se tomó una fotografía de la sección transversal con vapor de platino depositado sobre la misma, usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) con 10.000 aumentos, se seleccionó una región de esta fotografía que incluía aproximadamente 20 partículas del EVOH (H), se midieron los diámetros de partícula de las respectivas imágenes de partícula en la región, y se calculó su valor promedio para definirlo como un diámetro de partícula dispersa. Para los diámetros de partícula de las respectivas partículas, se midió un diámetro mayor (parte más larga) de las partículas observadas en la fotografía para definirlo como el diámetro de partícula. La estructura multicapa (B) se cortó verticalmente en la dirección de extrusión, y se tomó la fotografía desde una dirección vertical a la sección transversal.

[Densidad aparente del remolido (C)]

Se midió según la norma JIS-K6891.

[Potencial de carga del remolido (C)]

En una habitación a 20°C y 65% de HR, se colocaron 100 g del remolido (C) en una bolsa de 1 L de polietileno y se agitó durante 1 minuto, seguidamente se extendió el remolido (C) sobre una placa de Petri realizada en vidrio con un diámetro de 10 cm y un espesor de 2 cm y se llevaron a cabo las mediciones cinco veces sobre la placa de Petri con un medidor electrostático (FMX-003 fabricado por Simco Japan Inc.) para calcular un valor promedio de los mismos.

[Velocidad de cambio de la composición en el remolido (C) tras procesamiento durante una hora]

Se cargó una mezcla combinada en seco de 0,6 kg del remolido (C) y 2,4 kg de PP-1 (relación del remolido (C) al empezar una operación = 20% en masa) en una tolva con un diámetro de entrada de 20 cm, un diámetro de salida de 4 cm, y una altura de 22 cm para operar a una descarga de 3 kg/h. Se recogió la mezcla descargada a la salida del cilindro de la tolva a los 59 o 60 minutos tras comenzar la operación, para medir el peso restante después de retirar el PP-1, obteniéndose así la relación (relación en masa) del remolido. Una velocidad de cambio de la composición en la mezcla obtenida a partir de la siguiente expresión, se definió como un indicador de clasificación.

Velocidad de cambio de la composición (%) = (relación del remolido tras procesamiento durante una hora − relación del remolido cuando comienza la operación) / relación del remolido cuando comienza la operación × 100.

[Opacidad irregular de la estructura multicapa (F)]

La estructura multicapa (F) se observó respectivamente de inmediato después de comenzar el moldeo y una hora más tarde para evaluar visualmente, como se describe, a continuación:

A: no se produce opacidad irregular.

B: se produce una ligera opacidad.

C: se produce una opacidad irregular significativa.

[Producción de producto molido (O)]

A través de los siguientes métodos, se obtuvieron los productos molidos (O-1) a (O-3).

Producto molido (O-1)

Usando PP-1 como la poliolefina (G), H-1 como el EVOH (H) para la capa más interna, “MODIC AP P604V” como las capas de resina adhesiva, se llevó a cabo la coextrusión de cinco capas de tres tipos, de la capa de poliolefina / capa de resina adhesiva / capa de EVOH / capa de resina adhesiva / capa de poliolefina = 200 µm / 20 µm /20 µm / 20 µm / 200 µm con una boquilla de bloque de alimentación para preparar una estructura multicapa. En la Tabla 1, se muestra un espesor de cada capa. Se suministraron las respectivas resinas al bloque de alimentación usando una extrusora de 32 mmϕ para las capas de poliolefina, una extrusora de 25 mmϕ para las capas de resina adhesiva, y una extrusora de 20 mmϕ para la capa de EVOH, respectivamente. Esto se llevó a cabo a una temperatura de extrusión de 220°C para cada resina, y también a temperaturas de 220°C en una sección de boquilla y de bloque de alimentación.

Seguidamente, se molió la estructura multicapa así obtenida con una trituradora (SG2324S fabricada por Sanko Kiko

Ltd.) que tenía un tamiz con aberturas de 8 mm de diámetro montado sobre la misma para eliminar fragmentos con un diámetro de 8 mm o más, seguidamente se eliminó el polvo fino de 3 mm de diámetro o menos, mediante una máquina de tamizado con vibración (IS-1 fabricada por Isuzu Kakoki K.K., descarga de 10 kg/h) que tenía un tamiz con aberturas de 3 mm diámetro montado sobre la misma para obtener un remolido (O-1).

Producto molido (O-2)

Se preparó una estructura multicapa similar a la del producto molido (O-1), además de definir un espesor de capa de la estructura multicapa usada para el producto molido (O-1) como capa de poliolefina / capa de resina adhesiva / capa de EVOH / capa de resina adhesiva / capa de poliolefina = 200 µm / 20 µm / 40 µm / 20 µm / 200 µm y, a continuación, se molió para obtener el producto molido (O-2). El espesor de capa de cada componente se muestra en la Tabla 1.

Producto molido (O-3)

Se preparó una estructura multicapa similar a la del producto molido (O-1), además de definir un espesor de capa de la estructura multicapa usada para el producto molido (O-1) como capa de poliolefina / capa de resina adhesiva / capa de EVOH / capa de resina adhesiva / capa de poliolefina = 200 µm / 20 µm / 200 µm / 20 µm / 200 µm y, a continuación, se molió para obtener el producto molido (O-3). El espesor de capa de cada componente se muestra en Tabla 1.

[Producción de la mezcla madre]

De acuerdo con los siguientes métodos, se obtuvieron las mezclas madre (MB1 a MB5).

MB1

Usando I-1 como el S-EVOH (I), L-1 como el EVAc (L), M-1 como la sal metálica de ácido graso (M), N-1 como la hidrotalcita (N), y J-1 como el agente antiestático (J), se combinaron en seco en una relación en masa de 1-1/L-1/M-1/N-1/J-1=25/66,5/5/2,5/1. Se amasó en masa fundida una mezcla así obtenida, a una temperatura de extrusión de 200°C, usando una extrusora de doble husillo corrotante (TEX-30N fabricada por Japan Steel Works, Ltd.) de 30 mmϕ, seguido de pelletización para obtener una mezcla madre (MB1). La composición de la mezcla madre se muestra en la Tabla 1.

MB2

Usando I-1 como el S-EVOH (I), L-1 como el EVAc (L), M-1 como la sal metálica (M) de ácido graso, N-1 como la hidrotalcita (N), y J-1 como el agente antiestático (J), se amasaron en masa fundida de la misma manera que en MB1, además de combinarlos en seco en una relación en masa de 1-1/L-1/M-1/N-1/J-1=25/5/5/2,5/62,5 para obtener una mezcla madre (MB2). La composición de la mezcla madre se muestra en la Tabla 1.

MB3

Usando I-1 como el S-EVOH (I), L-1 como el EVAc (L), M-1 como la sal metálica de ácido graso (M), N-1 como la hidrotalcita (N), y J-1 como el agente antiestático (J), se amasaron en masa fundida de la misma manera que en MB1, además de combinarlos en seco en una relación en masa de 1-1/L-1/M-1/N-1/J-1=25/67,4/5/2,5/0,1 para obtener una mezcla madre (MB3). La composición de la mezcla madre se muestra en la Tabla 1.

MB4

Usando I-1 como el S-EVOH (I), L-1 como el EVAc (L), M-1 como la sal metálica de ácido graso (M), N-1 como la hidrotalcita (N), y J-1 como el agente antiestático (J), se amasaron en masa fundida de la misma manera que en MB1, además de combinarlos en seco en una relación en masa de 1-1/L-1/M-1/N-1/J-1=5/84/5/5/1 para obtener una mezcla madre (MB4). La composición de la mezcla madre se muestra en la Tabla 1.

MB5

Usando I-1 como el S-EVOH (I), L-1 como el EVAc (L), M-1 como la sal metálica de ácido graso (M), y N-1 como la hidrotalcita (N), se amasaron en masa fundida de la misma manera que en MB1, además de combinarlos en seco en una relación en masa de 1-1/L-1/M-1/N-1=25/67,5/5/2,5 para obtener una mezcla madre (MB5). La composición de la mezcla madre se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 1

[Preparación de la estructura multicapa (B)]

Usando la composición de resina (A) que tenía PP-1 como la poliolefina (G), el producto molido (O-1), y la mezcla madre (MB1) mezclados en la misma, con una relación en masa de PP-1 / producto molido (O-1) / mezcla madre (MB1) = 70/30/3, H-1 como el EVOH (H) para la capa más interna, y “MODIC AP P604V” como la resina adhesiva

capas, se llevó a cabo la coextrusión de cinco capas de tres tipos, de la capa de la composición de resina (A) / capa de resina adhesiva / capa de EVOH / capa de resina adhesiva / capa de composición de resina (A) = 200 μm / 20 μm / 20 μm / 20 μm / 200 μm con una boquilla de bloque de alimentación para preparar la estructura multicapa (B). Un espesor de cada capa se muestra en la Tabla 1. Se suministraron las respectivas resinas al bloque de alimentación, usando una extrusora de 32 mmϕ para las capas de composición de resina (A), una extrusora de 25 mmϕ para las capas de resina adhesiva, y una extrusora de 20 mmϕ para la capa de EVOH, respectivamente. La temperatura de extrusión fue 220°C para cada resina, y las temperaturas en una sección de la boquilla y en una sección del bloque de alimentación fue también 220°C.

Tomando la estructura multicapa (B) así obtenida, se midió un diámetro de partícula del EVOH (H) en la capa de composición de resina (A). El resultado se muestra en la Tabla 1.

Multicapa

[Producción del remolido (C)]

La estructura multicapa obtenida mediante los métodos citados previamente, se molió con una trituradora (SG2324S fabricada por Sanko Kiko Ltd.) que tenía un tamiz con aberturas de 8 mm de diámetro montado sobre la misma para eliminar fragmentos con un diámetro de 8 mm o más, seguidamente se eliminó el polvo fino de 3 mm de diámetro o menos, mediante una máquina de tamizado con vibración (IS-1 fabricada por Isuzu Kakoki K.K., descarga de 10 kg/h) que tenía un tamiz con aberturas de 3 mm de diámetro montado sobre la misma para obtener un remolido (C-1). El contenido de agente antiestático en el remolido (C-1) así obtenido fue 250 ppm, basado en el remolido (C-1) total.

Se midieron la densidad aparente, el potencial de carga, y la velocidad de cambio de la composición después de procesar durante una hora el remolido (C-1) obtenido como se describió previamente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Producción de la estructura multicapa (F)]

Usando la composición de resina (E) que tenía PP-1 como la poliolefina (D), el remolido (C-1) como el remolido (C), y la mezcla madre (MB1) combinados en la misma, con una relación en masa de PP-1 / remolido (C-1) / mezcla madre (MB1) = 70 / 30 / 3, H-1 como el EVOH (H) para una capa más interna, y “MODIC AP P604V” como las capas de resina adhesiva, se llevó a cabo la coextrusión de cinco capas de tres tipos, de la capa de la composición de resina (E) / capa de resina adhesiva / capa de EVOH / capa de resina adhesiva / capa de la composición de resina (E) = 200 μm / 20 μm / 20 μm / 20 μm / 200 μm con una boquilla de bloque de alimentación para preparar la estructura multicapa (F). Se suministraron las respectivas resinas al bloque de alimentación usando una extrusora de 32 mmϕ para las capas de la composición de resina (D), una extrusora de 25 mmϕ para las capas de resina adhesiva, y una extrusora de 20 mmϕ para la capa de EVOH, respectivamente. La temperatura de extrusión fue 220°C para cada resina, y las temperaturas en una sección de la boquilla y en una sección del bloque de alimentación fue también 220°C.

Durante la producción de la estructura multicapa (F), se evaluó la opacidad irregular. El resultado se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 2

[Producción de la estructura multicapa (B)]

La estructura multicapa (B) se preparó de la misma manera que en Ejemplo 1, además de usar el producto molido (O-2) en lugar del producto molido (O-1) y definir el espesor de capa de la estructura multicapa (B) como capa de composición de resina (A) / capa de resina adhesiva / capa de EVOH / capa de resina adhesiva / capa de composición de resina (A) = 200 μm / 20 μm / 40 μm / 20 μm / 200 μm en el Ejemplo 1. Un espesor de cada capa se muestra en la Tabla 1. Tomando la estructura multicapa (B) así obtenida, se midió un diámetro de partículas del EVOH (H) en la capa de la composición de resina (A). El resultado se muestra en la Tabla 1.

[Producción del remolido (C)]

La estructura multicapa (B) obtenida mediante los métodos descritos previamente, se molió de la misma manera que en el Ejemplo 1, seguido de tamizado para obtener un remolido (C-2). El contenido de agente antiestático en el remolido (C-2) así obtenido fue de 237 ppm, basado en el remolido (C-2) total. Se midieron la densidad aparente, el potencial de carga, y la velocidad de cambio de la composición tras procesar durante una hora el remolido (C-2) obtenido como se describió previamente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Producción de la estructura multicapa (F)]

La estructura multicapa (F) se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, además de usar el remolido (C-2) en lugar del remolido (C-1) en el Ejemplo 1, para evaluar la opacidad irregular. El resultado se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 3

[Producción de la estructura multicapa (B)]

La estructura multicapa (B) se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, además de usar la mezcla madre (MB2) en lugar del producto molido de mezcla madre (MB1). Tomando la estructura multicapa (B) así obtenida, se midió un diámetro de partícula del EVOH (H) en la capa de composición de resina (A). El resultado se muestra en la Tabla 1.

[Producción del remolido (C)]

La estructura multicapa (B) obtenida mediante los métodos descritos previamente se molió la misma manera que en el Ejemplo 1, seguido de tamizado para obtener un remolido (C-3). El contenido de agente antiestático en el remolido (C-3) así obtenido fue de 15.641 ppm, basado en el remolido (C-3) total. Se midieron la densidad aparente, el potencial de carga, y la velocidad de cambio de la composición tras procesar durante una hora el remolido (C-3) obtenido como se describió previamente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Producción de la estructura multicapa (F)]

La estructura multicapa (F) se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, además de usar el remolido (C-3) en lugar del remolido (C-1) y usar la mezcla madre (MB2) en lugar de la mezcla madre (MB1) en el Ejemplo 1 para evaluar la opacidad irregular. El resultado se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 4 [Producción de la estructura multicapa (B)]

La estructura multicapa (B) se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, además de usar la mezcla madre (MB3) en lugar del producto molido de mezcla madre (MB1). Tomando la estructura multicapa (B) así obtenida, se midió un diámetro de partículas del EVOH (H) en la capa de composición de resina (A). El resultado se muestra en la Tabla 1.

[Producción del remolido (C)]

La estructura multicapa (B) obtenida mediante los métodos descritos previamente se molió de la misma manera que en el Ejemplo 1, seguido de tamizado para obtener un remolido (C-4). El contenido de agente antiestático en el remolido (C-4) así obtenido fue de 25 ppm, basado en el remolido (C-3) total. Se midieron la densidad aparente, el potencial de carga, y la velocidad de cambio de la composición tras procesar durante una hora el remolido (C-4) obtenido como se describió previamente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Producción de la estructura multicapa (F)]

La estructura multicapa (F) se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, además de usar el remolido (C-4) en lugar del remolido (C-1) y usar la mezcla madre (MB3) en lugar de la mezcla madre (MB1) en el Ejemplo 1 para evaluar la opacidad irregular. El resultado se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1 [Producción de la estructura multicapa (B)]

La estructura multicapa (B) se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1 además de usarla mezcla madre (MB4) en lugar de la mezcla madre producto molido (MB1). Tomando la estructura multicapa (B) así obtenida, se midió un diámetro de partícula del EVOH (H) en la capa de composición de resina (A). El resultado se muestra en la Tabla 1.

[Producción de Remolido (C)]

La estructura multicapa (B) obtenida mediante los métodos descritos previamente, se molió de la misma manera que en el Ejemplo 1, seguido de tamizado para obtener un remolido (C-5). El contenido de agente antiestático en el remolido (C-5) así obtenido fue de 250 ppm, basado en el remolido (C-5) total. Se midieron la densidad aparente, el potencial de carga, y la velocidad de cambio de la composición tras procesar durante una hora el remolido (C-5) obtenido como se describió previamente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Producción de la estructura multicapa (F)]

La estructura multicapa (F) se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, además de usar el remolido (C-5) en lugar del remolido (C-1) y usar la mezcla madre (MB4) en lugar de la mezcla madre (MB1) en el Ejemplo 1, para evaluar la opacidad irregular. El resultado se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2 [Producción del remolido (C)]

Usando la estructura multicapa (B) obtenida en el Ejemplo 1, se molió de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después de realizar el tamizado, se obtuvo el remolido (C-6). El contenido de agente antiestático en el remolido (C-6) así obtenido fue de 250, ppm, basado en el remolido (C-6) total. Se midieron la densidad aparente, el potencial de

carga, y la velocidad de cambio de la composición tras procesar durante una hora el remolido (C-6) obtenido como se describió previamente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Producción de la estructura multicapa (F)]

La estructura multicapa (F) se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, además de usar el remolido (C-6) en lugar del remolido (C-1) en el Ejemplo 1, para evaluar la opacidad irregular. El resultado se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3 [Producción de la estructura multicapa (B)]

La estructura multicapa (B) se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, además de usar la mezcla madre (MB5) en lugar del producto molido de mezcla madre (MB1). Tomando la estructura multicapa (B) así obtenida, se midió un diámetro de partícula del EVOH (H) en la capa de la composición de resina (A). El resultado se muestra en la Tabla 1.

[Producción del remolido (C)]

La estructura multicapa (B) obtenida como se describió previamente se molió de la misma manera que en el Ejemplo 1, seguido de tamizado para obtener un remolido (C-7). El contenido de agente antiestático en el remolido (C-7) así obtenido fue de 0 ppm, basado en el remolido (C-7). Se midieron la densidad aparente, el potencial de carga, y la velocidad de cambio de la composición tras procesar durante una hora el remolido (C-7) obtenido como se describió previamente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Producción de la estructura multicapa (F)]

La estructura multicapa (F) se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1 además de usar el remolido (C-7) en lugar del remolido (C-1) y usando la mezcla madre (MB5) en lugar de la mezcla madre (MB1) en el Ejemplo 1 para evaluar la opacidad irregular. El resultado se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 4 [Producción de la estructura multicapa (B)]

La estructura multicapa (B) se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, además de usar el producto molido (0-3) en lugar del producto molido (O-1) y definir el espesor de capa de la estructura multicapa (B) como capa de la composición de resina (A) / capa de resina adhesiva / capa de EVOH / capa de resina adhesiva / capa de la composición de resina (A) = 200 µm / 20 µm / 200 µm / 20 µm / 200 µm en el Ejemplo 1. Un espesor de cada capa se muestra en la Tabla 1. Tomando la estructura multicapa (B) así obtenida, se midió un diámetro de partículas del EVOH (H) en la capa de la composición de resina (A). El resultado se muestra en la Tabla 1.

[Producción del remolido (C)]

La estructura multicapa (B) obtenida como se describió previamente, se molió de la misma manera que en el Ejemplo 1, seguido de tamizado para obtener un remolido (C-8). El contenido de agente antiestático en el remolido (C-8) así obtenido fue de 167 ppm, basado en el remolido (C-2). Se midieron la densidad aparente, el potencial de carga, y la velocidad de cambio de la composición tras procesar durante una hora el remolido (C-8) obtenido como se describió previamente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Producción de la estructura multicapa (F)]

La estructura multicapa (F) se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, además de usar el remolido (C-8) en lugar del remolido (C-1) en el Ejemplo 1, para evaluar la opacidad irregular. El resultado se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Producto molido (O)								
	Producto molido (O-1)	Producto molido (O-2)	Producto molido (O-1)	Producto molido (O-1)	Producto molido (O-1)	Producto molido (O-1)	Producto molido (O-1)	Producto molido (O-3)
Espesor de la capa de poliolefina (G) (µm)	400	400	400	400	400	400	400	400
Espesor de la capa de	20	40	20	20	20	20	20	200

EVOH (H) (µm)								
Espesor de la capa de resina adhesiva (AD) (µm)	40	40	40	40	40	40	40	40
Mezcla madre (MB)								
	MB1	MB1	MB2	MB3	MB4	MB1	MB5	MB1
S-EVOH (I)	25	25	25	25	5	25	25	25
EVAc (L)	66,5	66,5	5	67,4	84	66,5	67,5	66,5
Sal metálica de ácido graso (M)	5	5	5	5	5	5	5	5
Hidrotalcita (N)	2,5	2,5	2,5	2,5	5	2,5	2,5	2,5
Agente antiestático (J)	1	1	62,5	0,1	1	1	0	1
Total	100	100	100	100	100	100	100	100
Composición de resina (A)								
Poliolefina (G)	95,8	94,4	95,8	95,8	95,8	95,8	95,8	87,3
EVOH (H)	1,6	3,1	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	11
Resina adhesiva (AD)	2,6	2,4	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	1,7
S-EVOH (I)	0,75	0,75	0,75	0,75	0,15	0,75	0,75	0,75
EVAc (L)	2	2	0,15	2,02	2,52	2	2,03	2
Sal metálica de ácido graso (M)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Hidrotalcita (N)	0,075	0,075	0,075	0,075	0,15	0,075	0,075	0,075
Agente antiestático (J)	0,03	0,03	1,88	0,003	0,03	0,03	0	0,03
(H)/(I)	2,2	4,2	2,2	2,2	11	2,2	2,2	14,7
Diámetro de partícula de EVOH (H) (µm)	1,2	1,2	1,2	1,2	2,1	1,2	1,2	2,3
Contenido de EVOH (H)	1,6	3	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	10,7
Estructura multicapa (B)								
Espesor de la capa de composición de resina (A) (µm)	400	400	400	400	400	400	400	400
Espesor de la capa de EVOH (µm)	20	40	20	20	20	20	20	200
Espesor de la capa de resina adhesiva (AD) (µm)	40	40	40	40	40	40	40	40
Remolido C								

	Remolido (C1)	Remolido (C2)	Remolido (C3)	Remolido (C4)	Remolido (C5)	Remolido (C6)	Remolido (C7)	Remolido (C8)
Etapa de tamizado	Realizada	Realizada	Realizada	Realizada	Realizada	Realizada	Realizada	Realizada
Densidad aparente (g/ml)	0,66	0,69	0,75	0,66	0,82	0,85	0,66	0,91
Cantidad de agente antiestático (ppm)	250	237	15.641	25	250	250	0	167
Potencial de carga (kV)	0	0	0	10,2	0	0	19,2	0
Velocidad de cambio de la composición (%)	1	1	4	14	6	29	35	12
Estructura multicapa (F)								
Opacidad irregular inmediata tras comenzar el moldeo	A	A	B	A	B	B	A	C
Opacidad irregular una hora más tarde	A	A	B	B	C	C	C	C

De los resultados de la Tabla 1, se entiende que todas las estructuras multicapa (F) obtenidas mediante los métodos de producción en los ejemplos 1 a 4, incluyen las etapas de: obtener un remolido (C) moliendo una estructura multicapa (B) que tiene una capa de una composición de resina (A), seguida de tamizado; y obtener una estructura multicapa (F) que tiene una capa de una composición de resina (E) realizada amasando en masa fundida el remolido (C) y una poliolefina (D), en donde la composición de resina (A) contiene la poliolefina (G), el EVOH (H), el S-EVOH (I), y el agente antiestático (J), y la relación en masa (H/I) de EVOH (H) a S-EVOH (I) es de 0,1 a 10, y en la que se ha suprimido la generación y empeoramiento de la opacidad irregular. En el Ejemplo 3, debido al empeoramiento de la lisura de superficie, se produjo una ligera opacidad irregular en la estructura multicapa (F). En el Ejemplo 4, debido al cambio de la composición tras reutilizar el remolido, la opacidad irregular en la estructura multicapa (F) empeoró ligeramente.

En todos los ejemplos comparativos 1 y 4 que tienen la alta relación en masa (H/I) de EVOH (H) a S-EVOH (I), Ejemplo comparativo 2 sin la etapa de tamizado, y Ejemplo comparativo 3 con la composición de resina (A) que no contiene el agente antiestático (J), se produjo mucha opacidad irregular o empeoró significativamente. En los ejemplos comparativos 1 y 4, debido a la aparición del cambio en la composición tras reutilizar el remolido además de la insuficiente dispersabilidad del EVOH (H), se produjo y empeoró la opacidad irregular de la estructura multicapa (F). En los ejemplos comparativos 2 y 3, debido al significativo cambio de la composición tras reutilizar el remolido, la opacidad irregular de la estructura multicapa (F) empeoró significativamente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una estructura multicapa, que comprende las etapas de: obtener un remolido (C) moliendo una estructura multicapa (B) que tiene una capa de una composición de resina (A), seguida de tamizado; y obtener una estructura multicapa (F) que tiene una capa de una composición de resina (E) realizada amasando en masa fundida el remolido (C) y una poliolefina (D), en donde

la composición de resina (A) contiene una poliolefina (G), un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (H) con un contenido de etileno de 20 a 65% en moles y un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 96% o superior, un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (I) con un contenido de etileno de 68 a 98% en moles y un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 20% o superior, y un agente antiestático (J), y

una relación en masa (H/I) de copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (H) a copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (I) de 0,1 a 10,

en donde, el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (H) en la composición de resina (A) tiene un diámetro de partícula dispersa de 1,8 μm o inferior.

2. El método para producir una estructura multicapa según la reivindicación 1, en donde la estructura multicapa (F) obtenida tiene una capa de la composición de resina (E) realizada amasando en masa fundida el remolido (C), la poliolefina (D), y un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (K) con un contenido de etileno de 68 a 98% en moles y un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 20% o superior.

3. El método para producir una estructura multicapa según la reivindicación 1 o 2, en donde el remolido (C) se obtiene moliendo la estructura multicapa (B), seguido de tamizado para eliminar partículas que tengan un diámetro de partículas de 0,1 mm o inferior.

4. El método para producir una estructura multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el remolido (C) tiene una densidad aparente de 0,55 a 0,8 g/ml.

5. El método para producir una estructura multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el contenido de agente antiestático (J) en el remolido (C) es de 50 a 15.000 ppm, basado en el remolido (C) total.

6. El para producir una estructura multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el remolido (C) tiene un potencial de carga de 0 kV.

7. El método para producir una estructura multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el contenido del copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (H) en la composición de resina (A) es de 1 a 10% en masa.