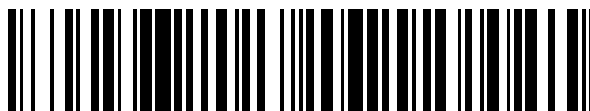


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 126**

51 Int. Cl.:

C08J 11/06 (2006.01)
C08G 81/02 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
C08J 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2010 E 10820638 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2484719**

54 Título: **Agente de reciclado y método para su producción**

30 Prioridad:

02.10.2009 JP 2009231008

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

24.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

IGARASHI, TAKEYUKI;
TAI, SHINJI y
WATANABE, TOMOYUKI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 575 126 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

Agente de reciclado y método para su producción

La presente invención se refiere a una resina mixta, que comprende una granza de una estructura multicapa que incluye una capa de copolímero de etileno-alcohol vinílico y una capa de resina termoplástica y un agente de reciclado.

Tradicionalmente, las estructuras multicapa que contienen una capa de copolímero de etileno-alcohol vinílico (de ahora en adelante, se puede referir como EVOH) y una capa de resina termoplástica se moldean en una película, una lámina, un vaso, una bandeja, un frasco y similares, y aprovechando las propiedades de las mismas, se usan para diversos usos, tales como un material de embalaje para alimentos y medicinas. Se realizan extensamente para recoger desechos, pequeños fragmentos y productos defectuosos generados cuando se obtienen varios artículos moldeados de dicha estructura multicapa incluyendo una capa de EVOH y una capa de resina termoplástica, residuos después de usar los diversos artículos moldeados y similares y reutilizar la recuperación desde la perspectiva de reducción de desechos y la eficacia económica.

Sin embargo, cuando se trata por fundición una recuperación de una estructura multicapa incluyendo una capa de EVOH y una capa de resina termoplástica, a veces ha habido los problemas de que reacciona el EVOH con una resina adhesiva contenida en la recuperación para gelificación, se adhiere una resina degradada a un tornillo o un cilindro de una máquina de moldeo o se genera una materia extraña de separación de fases (de ahora en adelante, se puede referir como acumulación en la matriz) en un reborde de la matriz, generándose de ese modo un depósito calcinado o un ojo de pez o disminución de la transparencia en un artículo moldeado de resina obtenido de ahí.

En un intento por mejorar los problemas, se propone una técnica que evita la generación de la acumulación en la matriz por mezclamiento de una composición de resina que contiene una resina a base de poliolefina injertada de ácido, una sal de metal de ácido graso y/o un compuesto de metal específico en una recuperación (Documento de Patente 1). También se propone una técnica que inhibe la generación de ojos de pez, la generación de acumulación en la matriz, la disminución en la transparencia y similares por mezclamiento de una composición de resina que contiene una resina a base de poliolefina modificada, injertada de ácido y poliol en una recuperación (Documento de Patente 2). Un aditivo así mezclado cuando se amasa la masa fundida de una recuperación de una estructura multicapa se denomina como un agente de reciclado. Sin embargo, los presentes autores han revisado las técnicas para encontrar que la técnica descrita en el Documento de Patente 1 presenta un efecto insuficiente de inhibición de la generación de acumulación en la matriz y la generación de ojos de pez y la técnica descrita en el Documento de Patente 2 presenta un efecto insuficiente de mejora de la transparencia.

Por el contrario, como una composición de adhesivo para una resina polar, tal como EVOH, se conoce una composición que combina un polímero de apertura de anillo o componente polimérico de condensación que contiene un grupo hidroxilo o un grupo amino en ambos extremos o un extremo con una resina que tiene un anhídrido de ácido carboxílico o un componente derivado del mismo (Documento de Patente 3). Sin embargo, el uso de la composición de adhesivo como un agente de reciclado no se revisa en absoluto.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de Patente 1: Patente Japonesa JP 2002-121342A

Documento de Patente 2: Patente Japonesa JP 2008-115367A

Documento de Patente 3: Patente Internacional WO 2008/123426

La patente de EE.UU. 2008/293886 A1 describe un procedimiento para producir una mezcla de polímeros por combinación de al menos dos diferentes polímeros en presencia de uno o más compatibilizantes de copolímeros de bloque, en la que dichos copolímeros de bloque comprenden un bloque (A) hidrófobo que comprende unidades isobuteno y un bloque (B) hidrófilo que comprende unidades oxialquilenos. La patente japonesa JPH07292172 A describe un método para producir una composición de resina reciclada y un método para producir un artículo moldeado multicapa a partir de la composición de resina reciclada.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una resina mixta y una estructura multicapa. En particular, en el tratamiento por fundición de una recuperación de una estructura multicapa que incluye una capa de resina polar, es decir EVOH y una capa de resina termoplástica, se tiene que usar un agente de reciclado que proporcione suficientes efectos de mejora para cualquiera de: la adhesión de una resina degradada a un tornillo de una máquina de moldeo, la generación de acumulación en la matriz, la generación de ojos de pez y la disminución de la transparencia.

Como resultado de estudios intensivos para resolver los problemas, los presentes autores han encontrado que los problemas se pueden resolver por una resina mixta que comprenda un agente de reciclado (compatibilizante) que

contenga un polímero obtenido haciendo reaccionar un polímero de base olefínica modificado específico con un polímero que contenga un grupo funcional terminal específico.

Es decir, la presente invención proporciona las realizaciones caracterizadas en las reivindicaciones 1 a 9.

5 Según la presente invención, es posible proporcionar una resina mixta que incluya un agente de reciclado que proporcione suficientes efectos de mejora para cualquiera de: la adhesión de una resina degradada a un tornillo de una máquina de moldeo, la generación de acumulación en la matriz, la generación de ojos de pez y la disminución en la transparencia.

10 Se proporciona a continuación una descripción detallada para la presente invención. Un agente de reciclado contenido en la resina mixta de la presente invención contiene un polímero (A) obtenido haciendo reaccionar un polímero (a-1) de base olefínica modificado con un polímero (a-2) que contiene un grupo funcional terminal.

15 Una parte procedente de un polímero de base olefínica que es una cadena principal del polímero (a-1) de base olefínica modificado en el polímero (A) es compatible con una resina termoplástica y un grupo funcional procedente de ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo en el polímero (a-1) de base olefínica modificado que queda en el polímero (A) reacciona con EVOH y además una parte procedente del polímero (a-2) es compatible con EVOH, a fin de que el agente de reciclado, contenido en la resina mixta de la presente invención, que contiene el polímero (A) actúe como un excelente compatibilizante para una recuperación de una estructura multicapa que incluya una capa de EVOH y una capa de resina termoplástica.

El polímero (a-1) de base olefínica modificado usado para la presente invención es un polímero de base olefínica modificado con desde 0,01 a 2% en masa de ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo.

20 El polímero de base olefínica que es una cadena principal del polímero (a-1) de base olefínica modificado es un polímero formado principalmente por carbono e hidrógeno y siempre que no inhiba los efectos de la presente invención, también puede contener un enlace, tal como un enlace éter, un enlace éster y un enlace amida.

25 El polímero de base olefínica puede incluir, por ejemplo, homopolímeros de α -olefina, tales como polietileno, polipropileno, polibuteno, poli(4-metil)penteno, polihexeno, poliocteno, polideceno y polidodeceno y copolímeros aleatorios de α -olefina, tales como un copolímero de etileno/propileno, un copolímero de etileno/buteno y un copolímero de propileno/buteno. Estos polímeros de base olefínica se pueden usar en un tipo por separado o en combinación de dos tipos o más.

30 El polímero de base olefínica también puede contener, siempre que no inhiba los efectos de la presente invención, dieno conjugado, tal como isopreno, butadieno y octadieno y un compuesto que contenga un grupo aromático o un grupo funcional, tal como estireno, acrilonitrilo y acetato de vinilo, como un componente de copolímero de α -olefina. También es posible que contenga un polímero de metátesis como polioctenileno y un polímero de metátesis de apertura de anillo, tal como ciclooctadieno. Como la estabilidad térmica empeora cuando hay muchos dobles enlaces contenidos en la cadena principal de la poliolefina, los dobles enlaces se hidrogenan preferiblemente desde la perspectiva de mejora de la estabilidad térmica. Los ejemplos del polímero de base olefínica que contiene estireno como un componente del copolímero pueden incluir copolímeros de bloque, tales como un copolímero de tribloque de estireno-(etileno/buteno)-estireno y un copolímero de tribloque de estireno - isobutileno- estireno, con bloques de poliestireno unidos al homopolímero o el copolímero aleatorio de α -olefina.

40 El ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo usado para la modificación es un compuesto capaz de una reacción de esterificación o transesterificación con grupos hidroxilo de EVOH y puede incluir, por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido 2,3-dimetilmaleico, anhídrido bromomaleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido dicloromaleico, anhídrido glutacónico y similares. Estos ácidos carboxílicos insaturados o derivados de los mismos se pueden usar en un tipo por separado o en combinación de dos tipos o más. Entre los ácidos carboxílicos insaturados o derivados de los mismos, desde la perspectiva de la disponibilidad y similar, el más preferido es anhídrido maleico.

45 Una cantidad de modificación del polímero (a-1) de base olefínica modificado es de 0,01 a 2% en masa, preferiblemente de 0,02 a 1,8% en masa y más preferiblemente de 0,1 a 1,5% en masa. Cuando la cantidad de modificación es menor que 0,01% en masa, los efectos de la presente invención no se obtienen lo suficiente probablemente debido a la cantidad demasiado pequeña de reacción del polímero (A) y el EVOH. Por el contrario, un caso de más de 2% en masa produce una reacción excesiva del polímero (A) y el EVOH o aumenta la relación de una reacción de reticulación por los grupos funcionales procedentes del ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo. En particular, hay tendencia a que se generen ojos de pez. La cantidad de modificación en la presente memoria se refiere a una relación de la masa del ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo basada en la masa del polímero (a-1) de base olefínica modificado.

55 Un método para modificar el polímero de base olefínica con el ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo no está limitado en particular, y por ejemplo, el polímero (a-1) de base olefínica modificado se puede obtener por activación del polímero de base olefínica con peróxido o un iniciador de radicales y reacción de injerto del ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo en el sitio activo. Aunque también es posible obtener el polímero (a-

1) de base olefínica modificado por copolimerización del ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo con la α -olefina, desde la perspectiva de la reactividad con el polímero (a-2) y el EVOH, el polímero (a-1) de base olefínica modificado es preferiblemente un polímero de base olefínica modificado de injerto.

5 Aunque el caudal de masa fundida (CMF) (230°C, con la carga de 2.160 g) del polímero (a-1) de base olefínica modificado no está limitado en particular, es preferiblemente de 0,4 a 200 g/10 min.

El polímero (a-2) que contiene un grupo funcional terminal usado para la presente invención es un polímero que contiene un grupo funcional terminal, capaz de reaccionar con el polímero (a-1) de base olefínica modificado, en ambos extremos o un extremo del mismo y presenta un peso molecular promedio numérico de 1.500 a 100.000.

10 El polímero (a-2) presenta un valor SP, calculado a partir de la ecuación de Fedors, en un intervalo de 9 a 15 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$. Cuando el valor de SP es menor que 9 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, la afinidad para el EVOH en la parte procedente del polímero (a-2) en el polímero (A) disminuye, a fin de que el efecto de compatibilización llegue a ser insuficiente. También en un caso de más de 15 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, la afinidad de EVOH en la parte procedente del polímero (a-2) disminuye de manera similar, a fin de que el efecto de compatibilización llegue a ser insuficiente. Para aumentar el efecto de compatibilización del agente de reciclado que comprende polímero (A), el polímero (a-2) presenta
15 preferiblemente un valor SP dentro de un intervalo de 10 a 14 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ y más preferiblemente de 11 a 13 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$. Por lo tanto, el valor de SP se obtiene en un método descrito en "Polymer Engineering and Science, Vol. 14, N° 2, pág. 147 a 154 (1.974)". El polímero (a-1) de base olefínica modificado, que es poliolefina, normalmente presenta un valor SP menor que 9.

20 Como el polímero (a-2), se usa preferiblemente un polímero de apertura de anillo o un polímero de condensación que contiene un grupo funcional terminal capaz de reaccionar con el polímero (a-1) de base olefínica modificado en ambos extremos o un extremo del mismo. El polímero de apertura de anillo o el polímero de condensación puede incluir, por ejemplo, poliglicoles, tales como polietilenglicol y polipropilenglicol obtenido por una polimerización de apertura de anillo de epóxido, tal como óxido de etileno y óxido de propileno o por una polimerización por condensación de glicol, tal como etilenglicol y propilenglicol y polímeros obtenidos por una polimerización de
25 apertura de anillo de ciclohexeno, cicloocteno o un derivado de los mismos y siendo taponados con alcohol. Estos polímeros de apertura de anillo o polímeros de condensación se pueden usar en un tipo por separado o en combinación de dos tipos o más.

30 Como el grupo funcional terminal, capaz de reaccionar con el polímero (a-1) de base olefínica modificado, contenido en el polímero (a-2), hay un grupo hidroxilo, un grupo amino y un grupo tiol. Cuando el grupo funcional terminal es un grupo amino o un grupo tiol, el color de una resina con el agente de reciclado añadido a la misma a veces empeora, de manera que se prefiere que el grupo funcional terminal sea un grupo hidroxilo.

35 El polímero (a-2) contiene preferiblemente el grupo funcional terminal capaz de reaccionar con el polímero (a-1) de base olefínica modificado sólo en un extremo del mismo debido a que la parte procedente del polímero (a-2) del polímero (A) actúa como lubricante. En particular, se prefiere, debido a que actúa como lubricante en una extrusora para inhibir la adhesión de una resina degradada a un tornillo. Además, también desde la perspectiva de un supuesto de que, cuando contiene un grupo funcional terminal en ambos extremos del mismo, el polímero (a-2) actúa como reticulador que tiene tendencia a producir excesiva reticulación, se prefiere que el polímero (a-2) contenga el grupo funcional terminal sólo en un extremo del mismo.

40 El polímero (a-2) que contiene el grupo funcional terminal capaz de reaccionar con el polímero (a-1) de base olefínica modificado sólo en un extremo del mismo puede incluir poliglicoles que tienen un extremo sin un grupo hidroxilo, por ejemplo: poliglicol éter con un extremo taponado con éter, tal como polietilenglicol monometil éter y polietilenglicol monoetil éter y éster de poliglicol con un extremo taponado con éster, tal como monoacetato de polietilenglicol. Además, también se puede usar un polímero con un extremo taponado con éter o éster, después de una polimerización de apertura de anillo de ciclohexeno, cicloocteno o un derivado de los mismos y taponamiento
45 con alcohol y similar.

El polímero (a-2) presenta un peso molecular promedio numérico (M_n) de 1.500 a 100.000, preferiblemente de 2.000 a 20.000, más preferiblemente de 2.500 a 15.000 e incluso más preferiblemente de 3.000 a 10.000. Cuando el peso molecular promedio numérico es menor que 1.500, la realización de compatibilización disminuye. En particular, hay
50 tendencia a que disminuya el efecto de inhibición de la adhesión de una resina degradada a un tornillo o disminución del efecto de inhibición de la generación de acumulación en la matriz. Por el contrario, cuando el peso molecular promedio numérico es mayor que 100.000, la reacción del polímero (a-1) de base olefínica modificado y el polímero (a-2) llega a ser insuficiente o la reacción del EVOH y el grupo funcional procedente del ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo en el polímero (a-1) de base olefínica modificado que queda en el polímero (A) se inhibe. En particular, a veces disminuye el efecto de inhibición de la generación de acumulación en la matriz.

55 Haciendo reaccionar el polímero (a-1) de base olefínica modificado con el polímero (a-2) que contiene un grupo funcional terminal, se obtiene el polímero (A).

Puesto que una parte procedente del polímero de base olefínica, que es una cadena principal del polímero (a-1) de base olefínica modificado, en el polímero (A) es compatible con una resina termoplástica, y un grupo funcional

procedente del ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo en el polímero (a-1) de base olefínica modificado que queda en el polímero (A) reacciona con el EVOH y además una parte procedente del polímero (a-2) es compatible con el EVOH, el agente de reciclado contenido en la resina mixta de la presente invención es excelente en el efecto de mejora de la compatibilidad entre el EVOH y una resina termoplástica.

- 5 El polímero (A) es preferiblemente un polímero que tiene una cantidad de los grupos funcionales terminales en el polímero (a-2), esto es, una cantidad de reacción de los grupos funcionales terminales de 0,1 a 50% en moles basado en una cantidad de los grupos funcionales procedentes del ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo en el polímero (a-1) de base olefínica modificado. La relación anterior es más preferiblemente de 0,5 a 30% en moles, incluso más preferiblemente de 2 a 20% en moles y lo más preferiblemente de 5 a 15% moles. Cuando la
10 relación es menor que 0,1% en moles, no hay efecto de reacción del polímero (a-2). En particular, el efecto de inhibición de la adhesión de una resina degradada a un tornillo tiene tendencia a disminuir. Por el contrario, cuando es mayor que 50% en moles, hay riesgo de inhibición de la reacción del EVOH y el grupo funcional procedente del ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo en el polímero (a-1) de base olefínica modificado que queda en el polímero (A) y disminución del efecto de compatibilización. En particular, el efecto de inhibición de la generación
15 de ojos de pez tiene tendencia a disminuir. Un método para medir una cantidad de reacción de los grupos funcionales terminales en el polímero (a-2) basado en la cantidad de los grupos funcionales procedentes del ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo en el polímero (a-1) de base olefínica modificado puede incluir, por ejemplo, un método para medir una cantidad de los grupos funcionales procedentes del ácido carboxílico insaturado no reaccionado en el polímero (A) y una cantidad de los grupos funcionales procedentes del ácido carboxílico
20 insaturado en el polímero (a-1) de base olefínica modificado no reaccionados con el polímero (a-2) por valoración usando una disolución etanólica de hidróxido de potasio para obtener a partir de una diferencia entre las mismas y un método para medir una cantidad de grupos carboxilo en los grupos funcionales procedentes del ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo en el polímero (a-1) de base olefínica modificado reaccionados con los grupos funcionales terminales en el polímero (a-2) en una medición de RMN de ^{13}C .
- 25 Un método para hacer reaccionar el polímero (a-1) de base olefínica modificado con el polímero (a-2) no está limitado en particular y puede incluir, por ejemplo: un método para hacer reaccionar el polímero (a-2) después de preparar el polímero (a-1) de base olefínica modificado con antelación por modificación del polímero de base olefínica con el ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo y un método para hacer reaccionar el polímero (a-1) de base olefínica modificado con el polímero (a-2) por modificación del polímero de base olefínica con el ácido
30 carboxílico insaturado o un derivado del mismo en presencia del polímero (a-2) al mismo tiempo.

El polímero (A) se obtiene preferiblemente por amasado de la masa fundida del polímero (a-1) de base olefínica modificado y el polímero (a-2) para que reaccionen los dos. Se prefiere que el polímero (a-1) de base olefínica modificado y el polímero (a-2) sean amasados fundidos en presencia de un compuesto (B) de metal alcalino debido a que se acelera la reacción. Una temperatura de amasado preferida está dentro de un intervalo de 150°C a 300°C.
35 Cuando la temperatura de amasado es mayor que 300°C, hay un riesgo de degradación térmica del polímero (a-1) de base olefínica modificado y el polímero (a-2). Por el contrario, cuando es menor que 150°C, hay un riesgo de que la reacción del polímero (a-1) de base olefínica modificado y el polímero (a-2) no transcurra lo suficiente. Desde la perspectiva de la realización del agente de reciclado, la temperatura de amasado es más preferiblemente de 180°C a 250°C, incluso más preferiblemente de 190°C a 240°C y lo más preferiblemente de 200°C a 230°C.

- 40 El agente de reciclado contenido en la resina mixta de la presente invención también se puede preparar sólo del polímero (A) y el compuesto (B) de metal alcalino y también puede contener otro componente además del polímero (A) y el compuesto (B) de metal alcalino. Un contenido del polímero (A) en el agente de reciclado es preferiblemente 5% en masa o más y más preferiblemente 10% en masa o más. En el caso de diluir el polímero (A) con un polímero de base olefínica no modificado, el contenido del polímero (A) en el agente de reciclado es preferiblemente 90% en
45 masa o menor y más preferiblemente 80% en masa o menor.

El agente de reciclado contenido en la resina mixta de la presente invención también contiene el compuesto (B) de metal alcalino junto con el polímero (A). Se prefiere que el polímero (a-1) de base olefínica modificado y el polímero (a-2) se hagan reaccionar en presencia del compuesto (B) de metal alcalino debido a que la reacción puede ser acelerada.

- 50 Como el compuesto (B) de metal alcalino, se usa preferiblemente una sustancia básica, tal como un hidróxido, un carbonato y una sal de ácido graso inferior de un metal alcalino, y puede incluir, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de calcio, hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, acetato de potasio, butirato de potasio y similares. Entre ellos, se usa preferiblemente acetato de potasio desde la perspectiva de reactividad y toxicidad. En el caso de que el compuesto (B) de metal alcalino sea una sal de
55 ácido graso, se prefiere que sea un ácido graso inferior con un número de carbonos de 7 o menor debido a que el efecto de aceleración de la reacción aumenta.

Un contenido del compuesto (B) de metal alcalino está preferiblemente en una relación de 0,1 a 10% en moles en términos de elementos de metal alcalino basado en el grupo funcional procedente del ácido carboxílico insaturado o el derivado del mismo en el polímero (a-1) de base olefínica modificado. La relación anterior es más preferiblemente
60 de 1 a 8% en moles e incluso más preferiblemente de 2 a 7% en moles. Cuando la relación es mayor que 10% en

moles, el color tiende a empeorar. Por el contrario, cuando es menor que 0,1% en moles, el efecto de acelerar la reacción del polímero (a-1) de base olefínica modificado y el polímero (a-2) tiende a disminuir.

El agente de reciclado contenido en la resina mixta de la presente invención también puede contener un polímero de base olefínica no modificado siempre que no se inhiban los efectos de la presente invención. Esto permite reducir los costes de producción del agente de reciclado. En particular, el efecto de reducción de costes aumenta. El polímero de base olefínica no modificado puede incluir, por ejemplo, un homopolímero o un copolímero de olefina, tal como (por sus siglas en inglés) polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de densidad alta (HDPE), un copolímero de etileno-propileno (bloque o aleatorio), polipropileno (PP), un copolímero de propileno y α -olefina con un número de carbonos de 4 a 20, polibuteno, polipenteno y polimetilpenteno o un copolímero de olefina y éster vinílico, tal como acetato de vinilo, un ionómero, ácido acrílico o ácido metacrílico o éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico. Estos polímeros de base olefínica no modificados se pueden usar en un tipo por separado o en combinación de dos tipos o más.

Entre los polímeros de base olefínica no modificados, anteriores, se prefieren polímeros de base hidrocarbonada alifáticos, tales como polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad muy baja (VLDPE), polietileno de densidad alta (HDPE), un copolímero de etileno-propileno (bloque o aleatorio) y polipropileno (PP) y un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) debido a la buena compatibilidad para el polímero (A). El polímero de base olefínica no modificado se mezcla preferiblemente 95% en masa o menos basado en el agente de reciclado completo y más preferiblemente 90% en masa o menos. Desde la perspectiva de reducción de coste de producción del agente de reciclado, se mezcla el polímero de base olefínica no modificado preferiblemente 10% en masa o más y más preferiblemente 20% en masa o más.

En el caso de diluir el polímero (A) con el polímero de base olefínica no modificado, se puede llevar a cabo amasado de la masa fundida después de mezclamiento en seco del polímero de base olefínica no modificado en el polímero (A) y se puede llevar a cabo también amasado de la masa fundida después de mezclamiento en seco del polímero (a-1) de base olefínica modificado y el polímero de base olefínica no modificado con antelación y añadiendo después al polímero (a-2) para mezclar en seco de nuevo.

El agente de reciclado contenido en la resina mixta de la presente invención también puede contener una sal de metal de ácido graso superior, además. La sal de metal de ácido graso superior es una sal de metal de ácido graso superior con un número de carbonos de 8 a 22 y puede incluir, por ejemplo, una sal de metal alcalino, tal como sodio y potasio, una sal de metal alcalino-térreo, tal como magnesio, calcio y bario, una sal de metal de cinc, una sal de metal de manganeso y similar de ácido orgánico, tal como ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido láurico, ácido undecilénico, ácido palmítico, ácido araquidónico, ácido behénico y ácido mirístico. Entre éstos, se prefiere una sal de metal alcalino o una sal de metal alcalino-térreo de ácido esteárico. Estas sales de metal de ácido graso superior se pueden usar en un tipo por separado o en combinación de dos tipos o más. La cantidad mezclada de sal de metal de ácido graso superior es preferiblemente 20% en masa o menor basado en el agente de reciclado completo y más preferiblemente 10% en masa o menor.

El agente de reciclado contenido en la resina mixta de la presente invención también puede contener un compuesto de hidrotalcita, además. El compuesto de hidrotalcita, siempre que sea un hidróxido doble, no está particularmente limitado y puede ser una combinación de cualquier composición de Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{3+} . El compuesto de hidrotalcita está preferiblemente mezclado 20% en masa o menor basado en el agente de reciclado completo y más preferiblemente 10% en masa o menor.

Además, el agente de reciclado contenido en la resina mixta de la presente invención también se puede mezclar apropiadamente con un aditivo, tal como un plastificante, un lubricante, un estabilizante térmico, un estabilizante de la luz, un absorbedor de ultravioleta, un antioxidante, un colorante, un antiestático, un tensioactivo, un antimicrobiano, un desecador, un absorbedor de oxígeno y un agente antibloqueo, siempre que no se inhiban los efectos de la presente invención.

El agente de reciclado se obtiene preferiblemente por amasado de la masa fundida del polímero (a-1) de base olefínica modificado y el polímero (a-2) para hacer reaccionar los dos.

Se prefiere que una relación de mezcla del polímero (a-1) de base olefínica modificado y el polímero (a-2) sea de 0,1 a 200 partes en masa del polímero (a-2) basado en 100 partes en masa del polímero (a-1) de base olefínica modificado. El polímero (a-2) se mezcla más preferiblemente de 1 a 100 partes en masa, incluso más preferiblemente de 2 a 50 partes en masa y lo más preferiblemente de 5 a 20 partes en masa.

En el agente de reciclado, también puede estar el polímero (a-1) de base olefínica modificado no reaccionado y el polímero (a-2) no reaccionado y en ese caso, también puede ser generado el polímero (A) haciendo reaccionar el polímero (a-1) de base olefínica modificado y el polímero (a-2) cuando se trata por fusión una resina mixta con una recuperación.

En el caso en que el agente de reciclado contenga otro polímero o aditivo distinto del polímero (a-1) de base olefínica modificado, no reaccionado, el polímero (a-2) no reaccionado, el polímero (A) y el compuesto (B) de metal

alcalino, dicho otro polímero o aditivo se puede añadir antes de amasado de la masa fundida y también se puede añadir después de amasado de la masa fundida.

Un método de combinación del polímero (A) y otro componente no se limita en particular siempre que se combinen uniformemente y se pueda mezclar en seco para combinar aún en un estado sólido o también puede ser mezclado fundido para combinar por amasado de la masa fundida. Una manera de mezclado de la masa fundida puede incluir un método para usar, por ejemplo, una mezcladora horizontal con cinta helicoidal, un mezclador-co-amasador, una granuladora, un rodillo de mezclado, una extrusora y un mezclador intensivo.

Un método preferido para producir el agente de reciclado contenido en la resina mixta de la presente invención puede incluir un método para usar una extrusora desde la perspectiva de conveniencia, una eficacia económica y calidad. En particular, como la extrusora, es más preferido un método para usar una extrusora de doble tornillo en vista de permitir con eficacia la reacción del polímero (a-1) de base olefínica modificado y el polímero (a-2) y en vista de permitir la combinación eficaz del polímero (A) y otro componente.

Un orden para producir el polímero (A) y combinar otro componente contenido en el agente de reciclado no está limitado en particular, y se puede combinar otro componente después de producir el polímero (A) y también se puede combinar al mismo tiempo de producir el polímero (A). Por ejemplo, en el caso de lo último, combinando el polímero (a-1) de base olefínica modificado y otro componente, tal como el polímero de base olefínica no modificado y añadiendo después el polímero (a-2) cuando se extruye la masa fundida para hacerlo reaccionar con el polímero (a-1) de base olefínica modificado, el polímero (A) puede ser producido y al mismo tiempo, también puede ser mezclado cada componente. Alternativamente, combinando con antelación el polímero (a-1) de base olefínica modificado, el polímero (a-2) y otro componente, tal como el polímero de base olefínica no modificado y extruyendo la masa fundida después para hacer reaccionar el polímero (a-1) de base olefínica modificado y el polímero (a-2), puede ser producido el polímero (A) y al mismo tiempo, también se puede combinar cada componente. En este caso, comparado con un caso de extrusión de la masa fundida, después de producir el polímero (A), para combinar con otro componente, se puede reducir el número de veces de extrusión de la masa fundida y así se pueden reducir los costes. Además, por disminución de la historia térmica en el estado fundido, la calidad del agente de reciclado así obtenido llega a ser buena.

En el método para producir un agente de reciclado, una temperatura de extrusión preferida en un caso de usar una extrusora de doble tornillo es de 180°C a 250°C. Cuando la temperatura de extrusión está por debajo de 180°C, la reacción del polímero (a-1) de base olefínica modificado y el polímero (a-2) no transcurre lo suficiente y así no se obtiene fácilmente el polímero (A). Por el contrario, en el caso de mayor que 250°C, hay una posibilidad de degradación térmica del polímero (a-1) de base olefínica modificado, el polímero (a-2) y otros componentes y así hay un riesgo de empeoramiento del color, tal como amarilleamiento, del agente de reciclado así obtenido y generación también de geles y partículas. Desde la perspectiva de la realización y la calidad del agente de reciclado así obtenido, el intervalo de temperatura de extrusión es más preferiblemente de 190°C a 240°C e incluso más preferiblemente de 200°C a 230°C.

Se prefiere que el agente de reciclado contenido en la resina mixta de la presente invención no contenga sustancialmente el polímero (a-2) no reaccionado. Esto es, se prefiere que se consuma la cantidad sustancialmente total del polímero (a-2) por la reacción con el polímero (a-1) de base olefínica modificado. Cuando el polímero (a-2) no reaccionado permanece en el agente de reciclado, no se prefiere debido a que se inhibe la reacción del EVOH y el grupo funcional procedente del ácido carboxílico o el derivado del mismo. Que el polímero (a-2) no esté sustancialmente contenido en el agente de reciclado, en la presente memoria, se puede confirmar no hallando pico en el calor de fusión del polímero (a-2) no reaccionado cuando se analiza el agente de reciclado con un calorímetro diferencial de barrido (de ahora en adelante, se puede referir como DSC).

El agente de reciclado descrito en la presente memoria es excelente en el efecto de mejorar la compatibilidad entre el EVOH y la resina termoplástica y presenta un efecto excelente como agente de reciclado de una estructura multicapa incluyendo una capa de EVOH y una capa de resina termoplástica.

Una resina mixta de la presente invención se obtiene por mezclado del agente de reciclado en una recuperación de una estructura multicapa incluyendo una capa de EVOH y una capa de resina termoplástica.

El EVOH de la capa de EVOH en la estructura multicapa que se tiene que reciclar se puede producir en un método conocido de copolimerización de etileno y éster vinílico usando un iniciador de radicales y saponificación con posterioridad en presencia de un catalizador alcalino. El éster vinílico puede incluir, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, pivalato de vinilo, caprato de vinilo, benzoato de vinilo y similares. El éster vinílico anterior se puede usar en un tipo por separado o en combinación de dos tipos o más. Entre éstos, se prefiere acetato de vinilo.

Cuando se copolimeriza etileno y éster vinílico, también puede coexistir otro componente de copolímero para la copolimerización. Dicho otro componente de copolímero puede incluir, por ejemplo: un monómero de base olefínica, tal como propileno, 1-buteno e isobuteno; un monómero de base acrilamida, tal como acrilamida, N-metilacrilamida, N-etilacrilamida y N,N-dimetilacrilamida; un monómero a base de metacrilamida, tal como metacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilmetacrilamida y N,N-dimetilmetacrilamida; un monómero a base de éter vinílico, tal como

metil vinil éter, etil vinil éter, n-propil vinil éter, i-propil vinil éter, t-butil vinil éter y dodecil vinil éter; alcohol alílico; viniltrimetoxisilano; N-vinil-2-pirrolidona y similares.

Aunque un contenido en etileno en el EVOH usado para la capa de EVOH no está limitado en particular, es preferiblemente de 5 a 60% en moles. En el caso de que el contenido en etileno sea menor que 5% en moles, hay un riesgo de estabilidad de la masa fundida insuficiente. Un límite inferior del contenido en etileno es más preferiblemente 15% en moles e incluso más preferiblemente 20% en moles. Por el contrario, cuando el contenido en etileno es mayor que 60% en moles, hay un riesgo de una propiedad barrera insuficiente de la estructura multicapa así obtenida. Un límite superior del contenido en etileno es más preferiblemente 55% en moles e incluso más preferiblemente 50% en moles. El EVOH normalmente presenta un grado de saponificación de 80 a 100% en moles, preferiblemente de 90 a 100% en moles, más preferiblemente de 95 a 100% en moles, incluso más preferiblemente de 98 a 100% en moles y en particular preferiblemente de 99 a 100% en moles. Cuando el grado de saponificación es bajo, hay un riesgo de una propiedad barrera insuficiente de la estructura multicapa así obtenida o estabilidad térmica insuficiente en el momento del tratamiento de la masa fundida.

Para el fin de mejora de la propiedad de resistencia a la esterilización en retorta, también se puede mezclar poliamida en el EVOH usado para la capa de EVOH. El tipo de poliamida no está limitado en particular y se ejemplifica por 6-nailón, 6,6-nailón, 6,10-nailón, 11-nailón, 12-nailón y nailón de copolímero adicional conteniendo dos o más tipos de componentes que constituyen cualquiera de los nailón anteriores. La poliamida se mezcla preferiblemente 50 partes en masa o menos basado en 100 partes en masa del EVOH y más preferiblemente 30 partes en masa o menos. El EVOH usado para la capa de EVOH también puede contener, siempre que no se inhiban los efectos de la presente invención, un compuesto de boro, un compuesto de fosfato, una sal de ácido graso y similar.

Aunque el caudal de masa fundida (CMF) (190°C, bajo la carga de 2.160 g) del EVOH usado para la capa de EVOH no está limitado en particular, es preferiblemente de 0,1 a 16 g/10 min. Para un polímero con un punto de fusión alrededor de 190°C o mayor que 190°C, un CMF se define como un valor obtenido por medición en una pluralidad de temperaturas del punto de fusión o mayor bajo la carga de 2.160 g y representado gráficamente los resultados con recíprocos de temperaturas absolutas como abscisa frente a logaritmos de los CMF como ordenada en una gráfica semi-logarítmica para extrapolación a 190°C.

La resina termoplástica que constituye la capa de resina termoplástica de la estructura multicapa que se tiene que reciclar puede incluir un polímero de base olefínica. Como el polímero de base olefínica, se pueden usar los polímeros enumerados como el polímero de base olefínica no modificado, y entre ellos, se prefieren polímeros de base hidrocarbonada, alifática, tales como polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad muy baja (VLDPE), polietileno de densidad alta (HDPE), un copolímero de etileno-propileno (bloque o aleatorio) y polipropileno (PP) y un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) debido a la buena compatibilidad del polímero (A) y fácil demostración de los efectos de la presente invención.

Aunque el CMF (190°C, bajo la carga de 2.160 g) del polímero de base olefínica usado para la capa de resina termoplástica no está limitado en particular siempre que no haya problema de tratamiento, es normalmente de 0,1 a 50 g/10 min y preferiblemente de 0,5 a 30 g/10 min.

Como la resina termoplástica que constituye la capa de resina termoplástica de la estructura multicapa que se tiene que reciclar, también es posible usar una resina que contiene halógeno, tal como una resina a base de poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), polietileno clorado y polipropileno clorado; una resina a base de poliéster, tal como tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno; una resina a base de poliamida, tal como nailón 6 y nailón 12; una resina acrílica; una resina a base de poliestireno; una resina a base de éster vinílico; un elastómero a base de poliéster; un elastómero a base de poliuretano; policetona aromática y alifática y similares.

Como la resina termoplástica que constituye la capa de resina termoplástica de la estructura multicapa que se tiene que reciclar, también es posible usar una composición que contiene una recuperación de la estructura multicapa. Esto permite que se utilice repetidamente la recuperación de la estructura multicapa.

La estructura multicapa que se tiene que reciclar también puede contener una capa de resina adhesiva. Una resina adhesiva que constituye la capa de resina adhesiva se selecciona de manera apropiada dependiendo del tipo de resina termoplástica y puede incluir, por ejemplo, un polímero de base olefínica con ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo introducido en la misma mediante un enlace químico y puede incluir específicamente poliolefina modificada de injerto de anhídrido maleico, tal como polietileno modificado de injerto de anhídrido maleico y polipropileno modificado de injerto de anhídrido maleico y un producto modificado de injerto de anhídrido maleico de un copolímero de olefina y un monómero de base vinílica, tal como un copolímero de etileno-propileno modificado de injerto de anhídrido maleico (bloque o aleatorio), un copolímero de etileno-acrilato de etilo modificado de injerto de anhídrido maleico y un copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado de injerto de anhídrido maleico. Estos polímeros de base olefínica se pueden usar en un tipo por separado o en combinación de dos tipos o más.

En un caso en el que se incluya la capa de resina adhesiva en la estructura multicapa que se tiene que reciclar, el EVOH reacciona con la resina adhesiva con tendencia a gelificar cuando se reutiliza la recuperación de la estructura

multicapa para tratamiento por fundición. De acuerdo con esto, en tal caso, los efectos del agente de reciclado de la presente invención se demuestran más eficazmente.

La estructura multicapa que se tiene que reciclar no está limitada en particular, siempre que incluya la capa de EVOH y la capa de resina termoplástica, en la constitución de la capa, el número total de capas, el espesor y la relación de capas, los tipos del EVOH y la resina termoplástica, la presencia de la resina adhesiva y el tipo y similares. Como la recuperación de la estructura multicapa, es posible usar desechos, fragmentos pequeños o productos defectuosos de moldeo de la estructura multicapa, desperdicios después de usar varios artículos moldeados o similares.

Para servir la recuperación de la estructura multicapa de nuevo para tratamiento por fusión con una extrusora o similar, se prefiere triturar la recuperación. Se puede usar una trituradora conocida para trituración. Aunque no están limitados en particular la forma y el tamaño de partícula del producto molido, se prefiere que presente una densidad aparente de 0,25 a 0,85 g/ml, más preferiblemente de 0,3 a 0,7 g/ml e incluso más preferiblemente de 0,35 a 0,6 g/ml. En un caso de densidad aparente menor que 0,25 g/ml, la dispersión del EVOH en la resina mixta llega a ser defectuosa y así la procesabilidad de la masa fundida y las propiedades mecánicas de un artículo moldeado así obtenido tienen tendencia a disminuir. Por el contrario, cuando es mayor que 0,85 g/ml, la procesabilidad de la masa fundida tiene tendencia a disminuir debido a la existencia de un fallo de suministro de la resina mixta en la extrusora. La densidad aparente en la presente memoria significa un valor medido en un método de ensayo de "5.3 Apparent Density" de JIS-K6891. La densidad aparente se puede ajustar por la forma de una hoja de trituración de la trituradora, la velocidad de rotación de la hoja de trituración, la velocidad de tratamiento de trituración, el tamaño de apertura de una malla que se tiene que usar y similar.

Aunque el contenido del EVOH en la estructura multicapa que se tiene que reciclar varía dependiendo de la constitución de la estructura multicapa, es normalmente de 0,1 a 30% en masa basado en un peso total de la recuperación. Aunque el contenido del EVOH no está limitado en particular en la resina mixta de la presente invención, un menor contenido de EVOH puede inhibir mejor la generación de ojos de pez y la adhesión de una resina degradada a un tornillo, a fin de que el contenido en EVOH también se pueda ajustar por mezclamiento del polímero de base olefínica en la misma.

Por mezclamiento del agente de reciclado en la recuperación de la estructura multicapa así obtenida, se obtiene la resina mixta. El agente de reciclado está contenido de 0,5 a 10% en masa en la resina mixta, preferiblemente de 0,8 a 9% en masa y más preferiblemente de 1 a 7% en masa. Cuando el contenido es menor que 0,5% en masa, el efecto de mezclamiento del agente de reciclado tiene tendencia a ser insuficiente. Por el contrario, cuando es mayor que 10% en masa, la transparencia de la estructura multicapa así obtenida tiene tendencia a empeorar.

Un método de mezclamiento del agente de reciclado en la recuperación puede usar una mezcladora conocida, tal como una mezcladora de vaivén, una mezcladora horizontal con cinta helicoidal, una supermezcladora y una mezcladora de línea. Se puede obtener un artículo moldeado suministrando directamente la resina mixta así obtenida a una máquina de moldeo y también se puede obtener un artículo moldeado por, después de peletización de nuevo por amasado de la masa fundida normalmente a una temperatura de 150°C a 300°C usando una extrusora con antelación, suministrando dichos gránulos a una máquina de moldeo. Se prefiere suministrar la resina mixta directamente a una máquina de moldeo sin peletización de nuevo debido a la excelencia en la procesabilidad y el color de un artículo moldeado y también las ventajas en la productividad y la eficacia económica. También es posible suministrar la resina mixta a una máquina de moldeo después de mezclamiento adicional de una cantidad apropiada de un polímero de base olefínica con la misma.

La estructura multicapa moldeada usando la resina mixta reciclada usando el agente de reciclado contenido en la resina mixta de la presente invención es una estructura multicapa que incluye al menos una capa obtenida por tratamiento por fundición de la resina mixta. La estructura multicapa se puede moldear en cualquier artículo moldeado, tal como una película, una lámina, una cinta, un vaso, una bandeja, un tubo, un frasco y una tubería.

Como un método para producir la estructura multicapa, se puede emplear un método conocido, tal como moldeo por coextrusión, moldeo por co-inyección y recubrimiento por extrusión. Desde la perspectiva de la versatilidad, son útiles el moldeo por coextrusión y el moldeo por co-inyección. En un caso de moldeo por coextrusión o moldeo por co-inyección, se pueden suministrar los materiales respectivos, tales como la resina mixta, el EVOH, la resina termoplástica y la resina adhesiva, a una máquina de moldeo. La estructura multicapa puede ser también tratada de manera secundaria de acuerdo con la forma deseada. El tratamiento de manera secundaria puede incluir un método, tal como estirado, termoconformado y moldeo por soplado. El método de estiramiento puede incluir estiramiento por rodillo, estiramiento en bastidor, ilustración tubular, estirado-soplado y similar. En un caso de estiramiento de manera biaxial, se puede emplear cualquier sistema de, un sistema de estiramiento biaxial simultáneo o un sistema de estiramiento biaxial secuencial. El termoconformado puede incluir un método de moldeo de la estructura multicapa en una película o forma de lámina en una forma de vaso o bandeja por conformación a vacío, conformación a presión, conformación a presión de vacío y similar. El moldeo por soplado puede incluir un método de moldeo de la estructura multicapa en una forma de preforma en una forma de frasco o tubo por soplado.

La estructura multicapa de la presente invención no está limitada en particular, siempre que incluya al menos una

capa obtenida por tratamiento por fundición de la resina mixta, en la constitución de la capa, el número total de capas, el espesor y la relación de las capas, los tipos de las resinas usadas para otras capas, la presencia de la resina adhesiva y el tipo y similar. Se prefiere que la estructura multicapa incluya una capa de EVOH además de la capa obtenida por tratamiento por fundición de la resina mixta debido a la excelente propiedad barrera del gas. Una estructura de capa de la estructura multicapa puede incluir las siguientes estructuras, por ejemplo. Una capa obtenida por tratamiento por fundición de la resina mixta (capa de resina reciclada) se expresa como Reg., una capa de EVOH como EVOH, una capa de polímero con base olefínica como PO y una capa de resina adhesiva como AD.

- Reg. / EVOH

- Reg. / AD / EVOH

10 - Reg. / AD / EVOH / AD / EVOH

- Reg. / AD / EVOH / AD / PO

- Reg. / AD / EVOH / AD / Reg. / PO

- PO / Reg. / AD / EVOH

- PO / Reg. / AD / EVOH / AD / PO

15 - PO / Reg. / AD / EVOH / AD / Reg. / PO

- PO / AD / EVOH / Reg. / EVOH / AD / PO

La estructura multicapa de la presente invención se puede envasar con contenidos en la misma de acuerdo con el fin para transporte y almacenamiento. Como los contenidos, se pueden usar tanto alimentos como no alimentos, y también puede ser cualquiera de una materia seca, una materia que contenga agua y una materia que contenga aceite. La estructura multicapa también puede servir para tratamiento por ebullición y tratamiento de retorta y en ese caso, se usan preferiblemente las estructuras que tienen polipropileno usado en ambas capas externas o que tienen una capa de EVOH espesa.

Ejemplos de aplicación de la estructura multicapa de la presente invención pueden incluir un frasco para mayonesa, ketchup, aceite vegetal, bebida láctea, frutas conservadas en almíbar, salsa de carne a la parrilla y similares; una bandeja o un vaso para arroz cocido para hornos microondas, bloques de salsa de curry, gelatina de frutas, bebida de café, yogur, pasta de soja y similares; un tubo para productos cosméticos, pasta picante, pasta dentífrica y similares y una película para migas de bonito desecado, pasta de soja instantánea, sopa ramen, pastel de arroz cortado, gelatina dulce de judías pintas, brotes de soja, café, ketchup para uso comercial y similares.

Ejemplos

30 La presente invención se describe más específicamente a continuación por medio de Ejemplos al tiempo que no está limitada a estos Ejemplos. Se obtuvieron varias mediciones en los siguientes métodos.

1) Cantidad de modificación del polímero (a-1) con base olefínica modificado.

Se midió un contenido de ácido libre del polímero de acuerdo con JIS K2501 para calcular la cantidad de modificación (relación de injerto) del polímero (a-1) con base olefínica modificado a partir del contenido de ácido libre.

2) Peso molecular de polímero (a-2) que contiene grupo funcional terminal.

Se midió un índice de hidroxilo del polímero de acuerdo con JIS K1557-1 y se calculó una relación de aquéllos en un extremo del polímero fuera de los monómeros materiales a partir del índice de hidroxilo para obtener el peso molecular del polímero (a-2) que contiene un grupo funcional terminal. Se debería observar que, para trimetilolpropano (a-2)', el peso molecular se calculó a partir de la fórmula estructural.

3) Presencia de polímero (a-2) no reaccionado que contiene grupo funcional terminal en agente de reciclado.

Se analizaron agentes de reciclado obtenidos en Ejemplos y Ejemplos Comparativos con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) ("SSC/5200" fabricado por Seiko Instruments Inc.) para confirmar la presencia del polímero (a-2) no reaccionado a partir de la presencia de un pico de calor de fusión del polímero (a-2) que contiene un grupo funcional terminal. Esto es, se observa un pico de calor de fusión con el DSC en un caso en que queda el polímero (a-2) no reaccionado en el agente de reciclado, mientras no se observa un pico de calor de fusión en un caso en que no queda.

4) Cantidad de reacción de grupo funcional terminal en polímero (a-2) basado en cantidad de grupos funcionales procedentes de ácido carboxílico insaturado o derivado del mismo en polímero (a-1) con base olefínica modificado.

- Se midieron los contenidos de ácido libre de agentes de reciclado obtenidos en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos y se calculó una cantidad de grupos funcionales procedentes del ácido carboxílico insaturado no reaccionado en el polímero (A) en el agente de reciclado a partir de los valores de los contenidos de ácido libre obtenidos así para obtener la cantidad de una diferencia entre el valor calculado y un valor obtenido por multiplicación de la cantidad de grupos funcionales procedentes del ácido carboxílico insaturado en el polímero (a-1) de base olefínica modificado, usado, por una relación de mezclamiento contenida en el agente de reciclado. Se calculó un contenido de ácido libre de una muestra usando la siguiente expresión a partir de una gota obtenida por, después de disolución de 1 g de una muestra y 1 mg de fenolftaleína en 200 ml de xileno en un frasco Erlenmeyer de 500 ml, valoración con 0,05 moles/l de una disolución de hidróxido de potasio en etanol usando una bureta.
- 5
- 10 Contenido de ácido libre (mg/g) = $0,05 \times 56 \times V$
- V: Gota (l) de disolución de hidróxido de potasio en etanol.
- 5) Cantidad de adhesión al tornillo
- Después de una operación de amasado de la masa fundida de 20 kg de resinas mixtas obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos a continuación y después de amasado de la masa fundida de los gránulos así obtenidos de nuevo se repitió para amasar la masa fundida cinco veces en total, se condujo durante 15 minutos con polietileno de baja densidad, seguido por eliminación de un tornillo para recoger una adhesión del tornillo para pesada. La cantidad de adhesión al tornillo es preferiblemente 300 mg o menor y más preferiblemente 150 mg o menor. Lo siguiente muestra la extrusora usada y las condiciones de amasado de la masa fundida.
- 15
- Extrusora: Extrusora de doble tornillo "Labo Plastomill" fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.
- 20
- Diámetro del tornillo: 25 mmφ
- Velocidad de rotación del tornillo: 10,5 rad/s (100 rpm)
- Velocidad de rotación del alimentador: 10,5 rad/s (100 rpm)
- Ajustes de temperatura del cilindro y la matriz: C1/C2/C3/C4/C5/D = 180°C/210°C/230°C/230°C/230°C/230°C
- 6) Cantidad de generación de acumulación en la matriz
- 25
- En el anterior 5), en el primer amasado de la masa fundida, se recogió la acumulación en la matriz adherida al reborde de la matriz de la extrusora para pesada para definirla como una cantidad de generación de acumulación en la matriz. La cantidad de generación de acumulación en la matriz es preferiblemente 100 mg o menos y más preferiblemente 40 mg o menos.
- 7) Ojo de pez
- 30
- Usando resinas mixtas obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos a continuación como las resinas recicladas, EVOH-1 debajo como la EVOH, AD-1 debajo como la resina adhesiva, se llevó a cabo la coextrusión de cinco capas de tres tipos de capa de resina reciclada / capa de resina adhesiva / capa de EVOH / capa de resina adhesiva / capa de resina reciclada = 50 μm / 10 μm / 10 μm / 10 μm / 50 μm con una matriz de bloque de distribución de capas para coextrusión para preparar una lámina de una estructura multicapa incluyendo la capa de resina reciclada. Lo siguiente muestra las extrusoras usadas y las condiciones de amasado de la masa fundida.
- 35
- Extrusora 1 [Capa de resina reciclada]:
- Dispositivo: Extrusora de un solo tornillo "Tipo GT-32-A" fabricada por Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.
- Diámetro de tornillo: 32 mmφ
- 40
- Velocidad de rotación del tornillo: 7,3 rad/s (70 rpm)
- Temperatura de montaje del cilindro: 220°C
- Extrusora 2 [Capa de resina adhesiva]:
- Dispositivo: Extrusora de un único tornillo "P25-18AC" fabricada por Osaka Seiki Kosaku Kabushiki Kaisha
- Diámetro de tornillo: 25 mmφ
- 45
- Constitución del tornillo: full flight
- L/D: 18

Velocidad de rotación del tornillo: 7,3 rad/s (70 rpm)

Temperatura de montaje del cilindro: 220°C

Extrusora 3 [Capa de EVOH]:

Dispositivo: Extrusora de un único tornillo "tipo Labo ME- CO-NXT" fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.

5 Diámetro del tornillo: 20 mm ϕ

Velocidad de rotación del tornillo: 4,2 rad/s (40 rpm)

Temperatura de montaje del cilindro: 220°C

Tamaño de la matriz: 300 mm

Velocidad de retirada de la lámina: 1 m/min

10 Temperatura del rodillo de refrigeración: 60°C

La lámina así obtenida se corta en 10 cm x 10 cm para contar visualmente una serie de ojos de pez con un diámetro de 0,3 mm o más en la lámina cortada. El número de ojos de pez es preferiblemente menor que 20 y más preferiblemente 5 o menor.

8) Transparencia

15 Usando la lámina obtenida en 7), se midió la turbidez mediante un medidor de la reflecto-transmitancia ("Tipo HR-100" fabricado por Murakami Color Research Laboratory Co., Ltd.) de acuerdo con JIS K7105 para definirla como un índice para la transparencia. La turbidez es preferiblemente menor que 23,0 y más preferiblemente 20,0 o menor.

En el Ejemplo de Producción, Ejemplos y Ejemplos Comparativos a continuación, se usaron los siguientes polímeros, resinas y compuestos.

20 [Copolímero de etileno-alcohol vinílico]

EVOH-1: EVOH (Contenido en Etileno 32% en moles, Grado de Saponificación 99,7% en moles, Viscosidad Limitante 1,1 dL/g a 30°C en fenol que contiene agua, CMF (190°C, Carga 2.160 g) = 1,6 g/10 min), Valor SP = 12,30 (cal/cm³)^{1/2}

[Resina termoplástica]

25 PP-1: Polipropileno ("NOVATEC PP EA7A" (Nombre Comercial) producido por Japan Polypropylene Corporation, CMF (230°C, Carga 2.160 g) = 1,4 g/10 min)

[Resina adhesiva]

AD-1: Polipropileno modificado de anhídrido maleico ("MODIC AP P604V" (nombre comercial) producido por Mitsubishi Chemical Corporation, CMF (230°C, Carga 2.160 g) = 3,2 g/10 min)

30 [Polímero de base olefínica modificado]

(a-1)-1: Polipropileno modificado de injerto de anhídrido maleico (CMF (230°C, Carga 2.160 g) = 23 g/10 min, Cantidad de Modificación = 0,4% en masa)

(a-1)-2: Polietileno modificado de injerto de anhídrido maleico (CMF (230°C, Carga 2.160 g) = 18 g/10 min, Cantidad de Modificación = 0,4% en masa)

35 (a-1)-3 : SEBS modificado de injerto de anhídrido maleico (CMF (230°C, Carga 2.160 g) = 2,2 g/10 min, Cantidad de Modificación = 0,4% en masa) (SEBS: Producto parcialmente hidrogenado de copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno, Relación de estireno = 20% en masa, Velocidad de hidrogenación = 94% en moles)

(a-1)-4: Copolímero de etileno-buteno modificado de injerto de anhídrido maleico (CMF (230°C, Carga 2.160 g) = 0,4 g/10 min, Cantidad de Modificación = 0,4% en masa)

40 (a-1)-5: Polipropileno modificado de injerto de anhídrido maleico (CMF (230°C, Carga 2.160 g) = 52 g/10 min, Cantidad de Modificación = 0,8% en masa)

(a-1)': Polipropileno modificado de injerto de anhídrido maleico (CMF (230°C, Carga 2.160 g) = 100 g/10 min, Cantidad de Modificación = 2,2% en masa)

[Polímero de base olefínica no modificado]

LDPE-1: Polietileno de baja densidad ("Sumikathene F200" (nombre comercial) producido por Sumitomo Chemical Co., Ltd., CMF (190°C, 2.160 g de carga) = 2,0 g/10 min, Densidad = 0,924 g/cm³)

[Polímero que contiene grupo funcional terminal]

(a-2)-1: Polietilenglicol Monometil Éter (Mn = 4.000), Valor SP = 11,91 (cal/cm³)^{1/2}.

5 (a-2)-2: Polietilenglicol Monometil Éter (Mn = 2.000), Valor SP = 11,89 (cal/cm³)^{1/2}

(a-2)-3: Polipropilenglicol Monometil Éter (Mn = 4.000), Valor SP = 11,22 (cal/cm³)^{1/2}

(a-2)-4: Polietilenglicol (Mn = 4.000), Valor SP = 11,93 (cal/cm³)^{1/2}

(a-2)-5: Polietilenglicol ("PEG-6000P" (nombre comercial) producido por Sanyo Chemical Industries, Ltd., Mn = 8.300), Valor SP = 11,93 (cal/cm³)^{1/2}

10 (a-2)-6: Polietilenglicol ("PEG-4000P" (nombre comercial) producido por Sanyo Chemical Industries, Ltd., Mn = 3.300), Valor SP = 11,93 (cal/cm³)^{1/2}

(a-2)-7: Polipropilenglicol ("PP-4000" (nombre comercial) producido por Sanyo Chemical Industries, Ltd., Mn = 4.000), Valor SP = 11,24 (cal/cm³)^{1/2}

(a-2)': Trimetilolpropano (Mn = 134), Valor SP = 15,37 (cal/cm³)^{1/2}

15 [Compuesto de metal alcalino]

(B)-1: Acetato de potasio

(B)-2: Estearato de sodio

Ejemplo de producción 1 (Producción de recuperación de estructura multicapa)

20 Respectivamente, usando EVOH-1 como el EVOH, PP-1 como la resina termoplástica, AD-1 como la resina adhesiva, se llevó a cabo una coextrusión de cinco capas de tres tipos de capa de resina termoplástica / capa de resina adhesiva / capa de EVOH / capa de resina adhesiva / capa de resina termoplástica = 200 µm / 40 µm / 40 µm / 40 µm / 200 µm con una matriz de bloque de distribución de capas para coextrusión para preparar una estructura multicapa incluyendo la capa de EVOH y las capas de resina termoplástica. Lo siguiente muestra las extrusoras usadas y las condiciones de amasado de la masa fundida.

25 Extrusora 1 [Capa de resina termoplástica]:

Dispositivo: Extrusora de un único tornillo "Tipo GT-32-A" fabricada por Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.

Diámetro de tornillo: 32 mmφ

Velocidad de rotación del tornillo: 7,3 rad/s (70 rpm)

30 Temperatura de montaje del cilindro: 220°C

Extrusora 2 [Capa de resina adhesiva]:

Dispositivo: Extrusora de un único tornillo "P25-18AC" fabricada por Osaka Seiki Kosaku Kabushiki Kaisha

Diámetro de tornillo: 25 mmφ

Constitución del tornillo: full flight

35 L/D: 18

Velocidad de rotación del tornillo: 7,3 rad/s (70 rpm)

Temperatura de montaje del cilindro: 220°C

Extrusora 3 [Capa de EVOH]:

Dispositivo: Extrusora de un único tornillo "tipo Labo ME- CO-NXT" fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.

40 Diámetro del tornillo: 20 mmφ

Velocidad de rotación del tornillo: 4,2 rad/s (40 rpm)

Temperatura de montaje del cilindro: 220°C

Tamaño de la matriz: 300 mm

Velocidad de retirada de la lámina: 1 m/min

Temperatura del rodillo de refrigeración: 60°C

- 5 La estructura multicapa así obtenida se trituró mediante una trituradora con una malla de diámetro 8 mmφ para obtener una recuperación de la estructura multicapa. Una densidad aparente de la recuperación así obtenida fue 0,40 g/ml y un contenido en EVOH fue 8,0% en masa basado en el peso total de la recuperación.

Ejemplo 1 (Ejemplo de referencia)

- 10 El polímero (a-1)-1 de base olefínica modificado y el polímero de base olefínica no modificado LDPE-1 se mezclaron en seco en una relación de [(a-1)-1] / [LDPE-1] = 25/75 (relación de masa) y con posterioridad, se añadió el polímero (a-2)-1 que contenía un grupo funcional terminal en una relación de 10% en moles de grupos hidroxilo en (a-2)-1 basado en los grupos anhídrido de ácido en (a-1)-1. Se amasó la masa fundida de nuevo de un producto de mezclarlo en seco, con una extrusora para obtener un agente de reciclado en forma de gránulo. Lo siguiente muestra la extrusora usada y las condiciones de amasado de la masa fundida.

- 15 Extrusora: Extrusora de doble tornillo "Labo Plastomill" fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.

Diámetro del tornillo: 25 mmφ

Velocidad de rotación del tornillo: 10,5 rad/s (100 rpm)

Velocidad de rotación del alimentador: 10,5 rad/s (100 rpm)

Ajustes de temperatura del cilindro y la matriz: C1/C2/C3/C4/C5/D = 180°C/210°C/220°C/220°C/220°C/220°C

- 20 Usando el agente de reciclado así obtenido, se realizaron varias evaluaciones en los métodos descritos en 3) y 4). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

- 25 El agente de reciclado así obtenido se mezcló en seco en una relación de recuperación / agente de reciclado = 97,5/2,5 (relación en masa) basada en la recuperación obtenida en el Ejemplo de Producción 1 para obtener una resina mixta. Usando la resina mixta así obtenida, se realizaron varias evaluaciones en los métodos descritos en 5) a 8). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2 (Ejemplo de referencia)

Se produjo un agente de reciclado de la misma manera que en el Ejemplo 1 y se realizaron varias evaluaciones de la misma manera que en el Ejemplo 1 distintas de modificar la cantidad de agente de reciclado mezclado en la recuperación para la cantidad mostrada en la Tabla 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

- 30 Ejemplo Comparativo 1

Usando sólo la recuperación obtenida en el Ejemplo de Producción 1 como la resina mixta no mezclando el agente de reciclado, se realizaron varias evaluaciones en los métodos descritos en 5) a 8). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 2

- 35 Usando una resina mixta obtenida por mezclamiento en seco en una relación de [recuperación obtenida en el Ejemplo de producción 1] / [polímero de base olefínica modificado (a-1)-1] = 97,5/2,5 (relación en masa), se realizaron varias evaluaciones en los métodos descritos en 5) a 8). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 3

- 40 Usando una resina mixta obtenida por mezclamiento en seco en una relación de [recuperación obtenida en Ejemplo de producción 1] / [polímero (a-2)-1 que contiene un grupo funcional terminal] = 99,7/0,3 (relación en masa), se realizaron varias evaluaciones en los métodos descritos en 5) a 8). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3
Agente de reciclado					
Polímero (a-1) con Base Olefínica Modificado	(a-1)-1	(a-1)-1	-	(a-1)-1	-
Polímero (a-2) que Contiene Grupo Funcional Terminal	(a-2)-1	(a-2)-1	-	-	(a-2)-1
Cantidad de Polímero (a-2) Añadido (% en moles)	10	10	-	-	-
Presencia de Polímero (a-2) que Contiene Grupo Funcional Terminal	No Encontrado	No Encontrado	-	-	-
No Reaccionado Polímero en Agente de Reciclado					
Cantidad de Reacción de Grupos Funcionales Terminales Basada en	10	10	-	-	-
Cantidad de Grupos Ácido Carboxílico Insaturado (% en moles)					
Cantidad de Agente de Reciclado Mezclado en Recup. (% en masa)	2,5	7,5	-	2,5	0,3
Resultados evaluación					
Cantidad Adhesión al Tornillo (mg)	97	110	357	181	261
Cantidad de Generación de Acumulación en Matriz (mg)	16	13	172	61	118
Ojos de Pez (número)	1	1	28	11	45
Transparencia (Turbidez)	19,3	21,1	23,3	21,8	29,2

A partir de la Tabla 1, se entiende que el agente de reciclado de los Ejemplos 1 y 2 proporciona suficientes efectos de mejora para cualquiera de: la adhesión de una resina degradada a un tornillo de una máquina de moldeo, la generación de acumulación en la matriz, la generación de ojos de pez y la disminución de la transparencia en el tratamiento por fundición de la recuperación de la estructura multicapa que incluye una capa de EVOH y una capa de resina termoplástica. Por el contrario, los Ejemplos Comparativos 1 a 3 que no contienen el agente de reciclado de la presente invención no presentaron suficientes efectos de mejora en la adhesión de una resina degradada a un tornillo de una máquina de moldeo, la generación de acumulación en la matriz, la generación de ojos de pez y la disminución en transparencia.

Ejemplos 3 a 6 (Ejemplos de referencia) y Ejemplo Comparativo 4

Distinto de modificando el tipo del polímero (a-1) de base olefínica modificado usado en el Ejemplo 1 para la descripción en la Tabla 2, se produjo un agente de reciclado de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizaron

varias evaluaciones de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando el agente de reciclado así obtenido. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Los resultados del Ejemplo 1 se muestran también de nuevo por referencia.

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo Comparativo 4
Agente de reciclado						
Polímero (a-1) de Base Olefínica Modificado	(a-1)-1	(a-1)-2	(a-1)-3	(a-1)-4	(a-1)-5	(a-1)'
Polímero (a-2) que Contiene Grupo Funcional Terminal	(a-2)-1	(a-2)-1	(a-2)-1	(a-2)-1	(a-2)-1	(a-2)-1
Cantidad de Polímero (a-2) Añadida (% en moles)	10	10	10	10	10	10
Presencia de Polímero (a-2) que Contiene Grupo Funcional Terminal No Reaccionado Polímero en Agente de Reciclado	No Encontrado	No Encontrado	No Encontrado	No Encontrado	No Encontrado	No Encontrado
Cantidad de Reacción de Grupos Funcionales Terminales Basado en Cantidad de Grupos Ácido Carboxílico Insaturado (% en moles)	10	10	10	10	10	10
Cantidad de Agente de Reciclado Mezclado en Recuper. (% en masa)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Resultados Evaluación						
Cantidad de Adhesión a Tornillo (mg)	97	119	128	117	108	122
Cantidad de Generación de acumulación en matriz (mg)	16	22	25	23	26	77
Ojos de Pez (número)	1	2	4	3	3	67
Transparencia (Turbidez)	19,3	21,7	22,3	22,8	21,9	30,4

A partir de la Tabla 2, se entiende que el Ejemplo Comparativo 4 usando el polímero (a-1)' de base olefínica modificado con una cantidad de modificación mayor que 2% en masa como el polímero (a-1) de base olefínica modificado presentó efectos de mejora más deficientes en la generación de acumulación en la matriz, la generación de ojos de pez y la disminución en la transparencia.

5 Ejemplos 7 a 9 (Ejemplos de referencia) y Ejemplo Comparativo 5

Distinto de modificando el tipo del polímero (a-2) que contiene un grupo funcional terminal usado en el Ejemplo 1 para la descripción en la Tabla 3, se produjo un agente de reciclado de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizaron varias evaluaciones de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando el agente de reciclado así obtenido. Los resultados se muestran en la Tabla 3. Los resultados del Ejemplo 1 también se muestran de nuevo por referencia.

10

[Tabla 3]

	Ejemplo 1	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo Comparativo 5
Agente de reciclado					
Polímero (a-1) con Base Olefínica Modificado	(a-1)-1	(a-1)-1	(a-1)-1	(a-1)-1	(a-1)-1
Polímero (a-2) que Contiene Grupo Funcional Terminal	(a-2)-1	(a-2)-2	(a-2)-3	(a-2)-4	(a-2)'
Cantidad de Polímero (a-2) Añadido (% en moles)	10	10	10	10	10
Presencia de Polímero (a-2) que Contiene Grupo Funcional Terminal	No Encontrado	No Encontrado	No Encontrado	No Encontrado	No Encontrado
No Reaccionado Polímero en Agente de Reciclado					
Cantidad de Reacción de Grupos Funcionales Terminales Basada en	10	10	10	10	10
Cantidad de Grupos Ácido Carboxílico Insaturado (% en moles)					
Cantidad de Agente de Reciclado Mezclado en Recup. (% en masa)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Resultados evaluación					
Cantidad Adhesión al Tornillo (mg)	97	104	137	129	166
Cantidad de Generación de Acumulación en Matriz (mg)	16	20	23	23	55
Ojos de Pez (número)	1	2	4	6	10
Transparencia (Turbidez)	19,3	21,5	21,1	19,8	27,6

A partir de la Tabla 3, se entiende que el Ejemplo Comparativo 5 usando el trimetilolpropano (a-2) ' con un peso molecular menor que 1.500 en vez del polímero (a-2) que contiene un grupo funcional terminal presentó efectos de mejora más deficientes en la adhesión a un tornillo, la generación de acumulación en la matriz, la generación de ojos de pez y la disminución en la transparencia.

5 Ejemplos 10 y 11 (Ejemplos de referencia)

Distinto de modificando la relación de grupos hidroxilo en el polímero (a-2)-1 que contiene un grupo funcional terminal basado en los grupos anhídrido de ácido en el polímero (a-1)-1 de base olefinica modificado en el Ejemplo 1 para la descripción en la Tabla 4, se produjo un agente de reciclado de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizaron varias evaluaciones de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando el agente de reciclado así obtenido. Los resultados se muestran en la Tabla 4. Los resultados del Ejemplo 1 también se muestran de nuevo por referencia.

10

[Tabla 4]

	Ejemplo 1	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Agente de reciclado			
Polímero (a-1) con Base Olefinica Modificado	(a-1)-1	(a-1)-1	(a-1)-1
Polímero (a-2) que Contiene Grupo Funcional Terminal	(a-2)-1	(a-2)-1	(a-2)-1
Cantidad de Polímero (a-2) Añadido (% en moles)	10	5	50
Presencia de Polímero (a-2) que Contiene Grupo Funcional Terminal No Reaccionado Polímero en Agente de Reciclado	No Encontrado	No Encontrado	Encontrado
Cantidad de Reacción de Grupos Funcionales Terminales Basada en Cantidad de Grupos Ácido Carboxílico Insaturado (% en moles)	10	5	37
Cantidad de Agente de Reciclado Mezclado en Recup. (% en masa)	2,5	2,5	2,5
Resultados evaluación			
Cantidad Adhesión al Tornillo (mg)	97	128	145
Cantidad de Generación de Acumulación en Matriz (mg)	16	24	43
Ojos de Pez (número)	1	6	9
Transparencia (Turbidez)	19,3	19,2	22,5

Ejemplo 12

- 5 El polímero (a-1) -1 de base olefínica modificado y el polímero de base olefínica no modificado LDPE-1 se mezclaron en seco en una relación de [(a-1)-1] / [LDPE-1] = 25/75 (relación en masa) y con posterioridad, el polímero (a-2)-5 que contiene un grupo funcional terminal se añadió en una relación de 10% en moles de grupos hidroxilo en (a-2) -5 basado en los grupos anhídrido de ácido en (a-1) -1 y el compuesto (B)-1 de metal alcalino se añadió en una relación de 3% en moles basado en los grupos anhídrido de ácido en (a-1)-1, respectivamente. Se amasó la masa fundida de un producto de mezclarlo en seco de nuevo con una extrusora para obtener un agente de reciclado en una forma de gránulo. Lo siguiente muestra la extrusora usada y las condiciones de amasado de la masa fundida.

Extrusora: Extrusora de doble tornillo "Labo Plastomill" fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.

- 10 Diámetro del tornillo: 25 mmφ

Velocidad de rotación del tornillo: 10,5 rad/s (100 rpm)

Velocidad de rotación del alimentador: 10,5 rad/s (100 rpm)

Ajustes de temperatura del cilindro y la matriz: C1/C2/C3/C4/C5/D = 180°C/210°C/220°C/220°C/220°C

- 15 Usando el agente de reciclado así obtenido, se realizaron varias evaluaciones en los métodos descritos en 3) y 4). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

El agente de reciclado así obtenido se mezcló en seco en una relación de recuperación / agente de reciclado = 97,5/2,5 (relación en masa) basada en la recuperación obtenida en el Ejemplo de Producción 1 para obtener una resina mixta. Usando la resina mixta así obtenida, se realizaron varias evaluaciones en los métodos descritos en 5) a 8). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

- 20 Ejemplo 13

Se produjo un agente de reciclado de la misma manera que en el Ejemplo 12 y se realizaron varias evaluaciones de la misma manera que en el Ejemplo 12 distinto de modificando la cantidad de agente de reciclado mezclado en la recuperación para la cantidad mostrada en la Tabla 5. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 14 (Ejemplo de referencia)

- 25 Se produjo un agente de reciclado de la misma manera que en el Ejemplo 12 distinto de no añadir el compuesto (B) de metal alcalino. Usando el agente de reciclado así obtenido, se realizaron varias evaluaciones de la misma manera que en el Ejemplo 12. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo Comparativo 6

- 30 Usando sólo la recuperación obtenida en el Ejemplo de Producción 1 como la resina mezclada no mezclando el agente de reciclado, se realizaron varias evaluaciones en los métodos descritos en 5) a 8). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo Comparativo 7

- 35 Usando una resina mixta obtenida por mezclamiento en seco en una relación de [recuperación obtenida en el Ejemplo de producción 1] / [polímero (a-1)-1 de base olefínica modificado] = 97,5/2,5 (relación en masa), se realizaron varias evaluaciones en los métodos descritos en 5) a 8). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo Comparativo 8

Usando una resina mixta obtenida por mezclamiento en seco en una relación de [recuperación obtenida en el Ejemplo de producción 1] / [polímero (a-2)-5 que contiene un grupo funcional terminal] = 99,7/0,3 (relación en masa), se realizaron varias evaluaciones en los métodos descritos en 5) a 8). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

[Tabla 5]

Agente de Reciclado	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 8
Polímero (a-1) de Base Olefínica Modificado	(a-1)-1	(a-1)-1	(a-1)-1	-	(a-1)-1	-
Polímero (a-2) que Contiene Grupo Funcional Terminal	(a-2)-5	(a-2)-5	(a-2)-5	-	-	(a-2)-5
Cantidad de Polímero (a-2) Añadida (% en moles)	10	10	10	-	-	-
Compuesto (B) de Metal Alcalino	(B)-1	(B)-1	-	-	-	-
Cantidad de Compuesto (B) de Metal Alcalino Añadido (% en moles)	3	3	-	-	-	-
Presencia de Polímero (a-2) que Contiene Grupo Funcional Terminal	No	No	Encontrado	No	No	Encontrado
No Reaccionado Polímero en Agente de Reciclado	Encontrado	Encontrado	Encontrado	Encontrado	Encontrado	Encontrado
Cantidad de Reacción de Grupos Funcionales Terminales Basado en	10	10	7	-	-	-
Cantidad de Grupos Ácido Carboxílico Insaturado (% en moles)	2,5	7,5	2,5	-	2,5	0,3
Cantidad de Agente de Reciclado Mezclado en Recuper. (% en masa)	116	132	152	357	181	313
Resultados Evaluación	13	11	39	172	61	98
Cantidad Adhesión a Tornillo (mg)	2	3	12	28	11	52
Cantidad de Generación de acumulación en Matriz (mg)	17,5	18,8	20,1	23,3	21,8	24,3
Ojos de Pez (número)						
Transparencia (Turbidez)						

A partir de la Tabla 5, se entiende que el agente de reciclado de la presente invención proporciona suficientes efectos de mejora para cualquiera de: la adhesión de una resina degradada a un tornillo de una máquina de moldeo, la generación de acumulación en la matriz, la generación de ojos de pez y la disminución de transparencia en el tratamiento por fundición de la recuperación de la estructura multicapa incluyendo una capa de EVOH y una capa de resina termoplástica. Por el contrario, los Ejemplos Comparativos 6 a 8 que no contienen el agente de reciclado de la presente invención no presentaron suficientes efectos de mejora en la adhesión de una resina degradada a un tornillo de una máquina de moldeo, la generación de acumulación en la matriz, la generación de ojos de pez y la disminución en transparencia.

Ejemplos 15 a 18

Distinto de modificando el tipo del polímero (a-1) de base olefinica, modificado, usado en el Ejemplo 12 para la descripción en la Tabla 6, se produjo un agente de reciclado de la misma manera que en el Ejemplo 12. Se realizaron varias evaluaciones de la misma manera que en el Ejemplo 12 usando el agente de reciclado así obtenido. Los resultados se muestran en la Tabla 6. Los resultados del Ejemplo 12 también se muestran de nuevo por referencia.

5

[Tabla 6]

	Ejemplo 12	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18
Agente de Reciclado					
Polímero (a-1) de Base Olefinica Modificado	(a-1)-1	(a-1)-2	(a-1)-3	(a-1)-4	(a-1)-5
Polímero (a-2) que Contiene Grupo Funcional Terminal	(a-2)-5	(a-2)-5	(a-2)-5	(a-2)-5	(a-2)-5
Cantidad de Polímero (a-2) Añadido (% en moles)	10	10	10	10	10
Compuesto (B) de Metal Alcalino	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1
Cantidad de Compuesto (B) de Metal Alcalino Añadido (% en moles)	3	3	3	3	3
Presencia de Polímero (a-2) que Contiene Grupo Funcional Terminal	No Encontrado	No Encontrado	No Encontrado	No Encontrado	No Encontrado
No Reaccionado Polímero en Agente de Reciclado					
Cantidad de Reacción de Grupos Funcionales Terminales Basado en					
Cantidad de Grupos Ácido Carboxílico Insaturado (% en moles)	10	10	10	10	10
Cantidad de Agente de Reciclado Mezclado en Recup. (% en masa)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Resultados Evaluación					
Cantidad de Adhesión a Tornillo (mg)	116	143	154	140	130
Cantidad de Generación de acumulación en Matriz (mg)	13	18	21	19	22
Ojos de Pez (número)	2	3	6	6	6
Transparencia (Turbidez)	17,5	18,1	18,6	19,0	19,1

Ejemplos 19 a 20 y Ejemplo Comparativo 9

Distinto de modificando el tipo del polímero (a-2) que contiene un grupo funcional terminal usado en el Ejemplo 12 para la descripción en la Tabla 7, se produjo un agente de reciclado de la misma manera que en el Ejemplo 12. Se realizaron varias evaluaciones de la misma manera que en el Ejemplo 12 usando el agente de reciclado así obtenido. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Ejemplo 21

Distinto de usando el compuesto (B) -2 de metal alcalino en vez del compuesto (B)-1 de metal alcalino en el Ejemplo 12, se produjo un agente de reciclado de la misma manera que en el Ejemplo 12. Se realizaron varias evaluaciones de la misma manera que en el Ejemplo 12 usando el agente de reciclado así obtenido. Los resultados se muestran en la Tabla 7. Los resultados del Ejemplo 12 también se muestran de nuevo por referencia.

[Tabla 7]

	Ejemplo 12	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo Comparativo 9	Ejemplo 21
Agente de Reciclado					
Polímero (a-1) de Base Olefínica Modificado	(a-1)-1	(a-1)-1	(a-1)-1	(a-1)-1	(a-1)-1
Polímero (a-2) que Contiene Grupo Funcional Terminal	(a-2)-5	(a-2)-6	(a-2)-7	(a-2)	(a-2)-5
Cantidad de Polímero (a-2) Añadido (% en moles)	10	10	10	10	10
Compuesto (B) de Metal Alcalino	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-2
Cantidad Compuesto (B) Metal Alcalino Añadido (% en moles)	3	3	3	3	3
Presencia de Polímero (a-2) que Contiene Grupo Funcional Terminal No Reaccionado Polímero en Agente de Reciclado	No Encontrado	No Encontrado	No Encontrado	No Encontrado	No Encontrado
Cantidad de Reacción de Grupos Funcionales Terminales Basado en Cantidad Grupos Ácido Carbox Insat. (% en moles)	10	10	10	10	10
Cantidad Agente Reciclado Mezclado en Recup. (% en masa)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Resultados Evaluación					
Cantidad de Adhesión a Tornillo (mg)	116	125	164	199	121
Cantidad de Generación de acumulación en Matriz (mg)	13	17	19	46	14
Ojos de Pez (número)	2	3	5	12	4
Transparencia (Turbidez)	17,5	17,9	18,3	23,0	17,9

A partir de la Tabla 7, se entiende que el Ejemplo Comparativo 9 usando el trimetilolpropano (a-2)' con un peso molecular menor que 1.500 en vez del polímero (a-2) que contiene un grupo funcional terminal presentó efectos de mejora más deficientes en la adhesión a un tornillo, la generación de acumulación en la matriz, la generación de ojos de pez y la disminución en la transparencia.

5 Ejemplo 22 (Ejemplo de referencia) y Ejemplos 23 a 25.

Distinto de modificando la relación de grupos hidroxilo en el polímero (a-2)-5 que contiene un grupo funcional terminal y la relación del compuesto (B)-1 de metal alcalino respectivamente basada en los grupos anhídrido de ácido en el polímero (a-1)-1 de base olefínica modificado en el Ejemplo 12 para la descripción en la Tabla 8, se produjo un agente de reciclado de la misma manera que en el Ejemplo 12. Se realizaron varias evaluaciones de la misma manera que en el Ejemplo 12 usando el agente de reciclado así obtenido. Los resultados se muestran en la Tabla 8. Los resultados del Ejemplo 12 también se muestran de nuevo por referencia.

10

[Tabla 8]

	Ejemplo 12	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25
Agente de Reciclado					
Polímero (a-1) de Base Olefínica Modificado	(a-1)-1	(a-1)-1	(a-1)-1	(a-1)-1	(a-1)-1
Polímero (a-2) que Contiene Grupo Funcional Terminal	(a-2)-5	(a-2)-5	(a-2)-5	(a-2)-5	(a-2)-5
Cantidad de Polímero (a-2) Añadido (% en moles)	10	5	15	50	50
Compuesto (B) de Metal Alcalino	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1
Cantidad de Compuesto (B) de Metal Alcalino Añadido (% en moles)	3	0	5	3	12
Presencia de Polímero (a-2) que Contiene Grupo Funcional Terminal No Reaccionado Polímero en Agente de Reciclado	No Encontrado	No Encontrado	No Encontrado	Encontrado	No Encontrado
Cantidad de Reacción de Grupos Funcionales Terminales Basado en Cantidad de Grupos Ácido Carboxílico Insaturado (% en moles)	10	5	15	46	50
Cantidad de Agente de Reciclado Mezclado en Recuperación (% en masa)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Resultados Evaluación					
Cantidad de Adhesión a Tornillo (mg)	116	130	138	141	149
Cantidad de Generación de acumulación en Matriz (mg)	13	24	31	40	44
Ojos de Pez (número)	2	7	10	9	9
Transparencia (Turbidez)	17.5	19.2	18.3	21.9	22.6

- 5 Como se demuestra en los Ejemplos, en el tratamiento por fundición de una recuperación de una estructura multicapa que incluye una capa de EVOH y una capa de resina termoplástica, el agente de reciclado contenido en la resina mixta de la presente invención inhibe la adhesión de una resina degradada a un tornillo de una maquina de moldeo y la generación de acumulación en la matriz, a fin de que se permita producir artículos moldeados usando la recuperación durante un largo periodo de tiempo. Además, la estructura multicapa de la presente invención se inhibe en la generación de ojos de pez y la disminución en la transparencia, a fin de que sea aplicable a varios usos, tal como un material de embalaje para alimentos, medicinas y similares.

REIVINDICACIONES

1. Una resina mixta, que comprende: una granza de una estructura multicapa que incluye una capa de copolímero de etileno-alcohol vinílico y una capa de resina termoplástica y un agente de reciclado, que comprende un polímero (A), obtenido haciendo reaccionar un polímero (a-1) de base olefínica modificado con un polímero (a-2) que contiene un grupo funcional terminal y un compuesto (B) de metal alcalino, en la que:
5 el polímero (a-1) de base olefínica modificado es un polímero modificado con desde 0,01 a 2% en masa de ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo, y
el polímero (a-2) presenta un valor SP, calculado a partir de la ecuación de Fedors, de desde 9 a 15 (cal/cm³)^{1/2} y es un polímero que contiene un grupo funcional terminal, capaz de reaccionar con el polímero (a-1) de base olefínica modificado, en los dos extremos o un extremo del mismo y presenta un peso molecular promedio numérico de 1.500 a 100.000;
10 en la que el agente de reciclado está contenido desde 0,5 a 10% en masa.
2. La resina mixta según la reivindicación 1, en la que una cantidad del grupo funcional terminal es de 0,1 a 50% en moles en el polímero (a-2) basado en una cantidad de un grupo funcional procedente del ácido carboxílico insaturado o el derivado del mismo en el polímero (a-1) de base olefínica modificado.
15 3. La resina mixta según la reivindicación 1 ó 2, en la que el grupo funcional terminal contenido en el polímero (a-2) es un grupo hidroxilo.
4. La resina mixta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el polímero (a-2) contiene el grupo funcional terminal sólo en un extremo del mismo.
20 5. La resina mixta según la reivindicación 4, en la que el polímero (a-2) es poliglicol que tiene un extremo taponado con éter o éster.
6. La resina mixta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el compuesto (B) de metal alcalino está contenido en el agente de reciclado en una relación de 0,1 a 10% en moles en términos de elementos de metal alcalino basado en el grupo funcional procedente del ácido carboxílico insaturado o el derivado del mismo en el polímero (a-1) de base olefínica modificado.
25 7. La resina mixta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el agente de reciclado comprende además un polímero de base olefínica no modificado.
8. La resina mixta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el polímero (a-2) no reaccionado no está sustancialmente contenido en el agente de reciclado.
30 9. Una estructura multicapa que comprende al menos una capa obtenida por tratamiento por fundición de la resina mixta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.