

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 774**

51 Int. Cl.:  
**B32B 27/00** (2006.01)  
**B32B 27/28** (2006.01)  
**B32B 27/32** (2006.01)  
**C09J 7/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05806689 .5**  
96 Fecha de presentación: **17.11.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1952979**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.08.2008**

54 Título: **Estructura multicapa y proceso para producir la misma**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.10.2012**

73 Titular/es:  
**KURARAY CO., LTD. (100.0%)**  
**1621, Sakazu, Kurashiki-shi**  
**Okayama 710-8622, JP**

72 Inventor/es:  
**MURATA, TOMONORI;**  
**IGARASHI, TAKEYUKI;**  
**IKEDA, KAORU y**  
**WATANABE, TOMOYUKI**

74 Agente/Representante:  
**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 389 774 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**

Estructura multicapa y proceso para producir la misma

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una estructura de varias capas que tiene una capa de una composición de resina adhesiva y una capa de otra resina, y a un método para producir dicha estructura.

10 Antecedentes

15 Los copolímeros de etileno-alcohol vinílico (denominados a veces en lo sucesivo abreviadamente EVOH) son excelentes, por ejemplo, por sus propiedades de barrera a gases, resistencia a aceites y retención de aromas y, por lo tanto, se han usado en diversas aplicaciones. Sin embargo, los copolímeros EVOH tienen los inconvenientes de su elevada permeabilidad de la humedad y su elevado coste. Para conservar las ventajas inherentes de los copolímeros EVOH y compensar sus defectos, estos copolímeros se usan usualmente estratificados con una resina termoplástica, como una poliolefina y un poliestireno. Sin embargo, como la adherencia de los copolímeros EVOH a dicha resina termoplástica es mala, es necesario formar una capa adhesiva entre ambas capas. Como dicho adhesivo se usan ampliamente poliolefinas modificadas, como poliolefinas (por ejemplo, polietileno, polipropileno y copolímeros de etileno-acetato de vinilo) modificadas con anhídrido maleico y copolímeros de etileno-acrilato de etilo-anhídrido maleico. Sin embargo, cuando se usa dicho adhesivo, la adherencia puede ser insuficiente, dependiendo de la marca del copolímero EVOH. En algunos casos, la fuerza de adherencia entre las capas después del moldeo por coextrusión puede cambiar con el tiempo. Por otro lado, como una resina que contenga grupos funcionales de por lo menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo ácido borónico y grupos que contienen boro capaces de convertirse en un grupo ácido borónico en presencia de agua tiene una reactividad muy alta con los copolímeros EVOH, es posible resolver los problemas antes mencionados usando dicha resina como adhesivo.

20 La solicitud de patente WO 02/060961, que también ha sido publicada como EP1369438A, describe una estructura de varias capas producida estratificando una capa de EVOH y una capa de una poliolefina mediante una capa de un adhesivo. Como adhesivo, se usa una composición de resina que contiene una poliolefina y un copolímero de bloques de estireno-dieno hidrogenado que contiene en su cadena lateral por lo menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo ácido borónico y grupos que contienen boro capaces de convertirse en un grupo ácido borónico en presencia de agua. Se indica que las estructuras de varias capas obtenidas por dicho procedimiento tienen adherencia satisfactoria entre las capas. Se describe que la composición de resina adhesiva usada en dichas estructuras se puede producir amasando en estado fundido el copolímero de bloques de estireno-dieno hidrogenado y la poliolefina usando una mezcladora Banbury, una extrusora de doble hélice, etc. En los ejemplos de la publicación antes citada, se produce una estructura de varias capas amasando en estado fundido el copolímero de bloques de estireno-dieno hidrogenado y la poliolefina usando una extrusora de doble hélice para obtener una composición de resina adhesiva y alimentado después la composición de resina adhesiva resultante, una poliolefina y un copolímero EVOH a extrusoras de una sola hélice, respectivamente, seguido de moldeo por coextrusión.

45 Como una resina que contiene grupos funcionales de por lo menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo ácido borónico y grupos que contienen boro capaces de convertirse en un grupo ácido borónico en presencia de agua es costosa, es preferible, desde el punto de vista económico, usarla diluyéndola con una poliolefina no costosa, como se describe en la publicación antes citada. Sin embargo, la adherencia entre las capas no es suficiente en algunas aplicaciones y, por lo tanto, hay una fuerte demanda de obtener estructuras de varias capas que tengan una fuerza satisfactoria de adherencia entre las capas incluso si se reduce la cantidad usada de la resina que tiene un grupo funcional especial.

50 Descripción de la invención

55 Problema a resolver por la invención

Se hizo la presente invención para resolver los problemas antes mencionados. Un objeto de la presente invención es proporcionar una estructura de varias capas que tenga fuerza satisfactoria de adherencia entre las capas incluso si se reduce el contenido de la resina que tiene un grupo funcional especial en la capa de la composición de resina adhesiva. Otro objeto es proporcionar métodos adecuados para producir dichas estructuras de varias capas.

60 Medios para resolver el problema

65 Los problemas antes mencionados se resuelven proporcionando una estructura de varias capas que tiene una capa de una composición de resina adhesiva (A) y una capa de otra resina (B), en la que la composición de resina adhesiva (A) comprende una resina termoplástica (a1) que contiene grupos funcionales de por lo menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo ácido borónico y grupos que contienen boro capaces de

convertirse en un grupo ácido borónico en presencia de agua, siendo la cantidad de los grupos funcionales de 150 a 1.500  $\mu\text{eq}$  por gramo de la resina termoplástica (a1), y un poliolefina (a2) que no contiene los grupos funcionales, la relación ponderal de mezclado (a1/a2) de resina termoplástica (a1) a poliolefina (a2) es 1/99 a 15/85 y las partículas de la resina termoplástica (a1) están dispersas con un diámetro medio de partículas de 0,1 a 1,2  $\mu\text{m}$  en una matriz de la poliolefina (a2).

En esta realización, es preferible que la velocidad de flujo en estado fundido (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g) de la resina termoplástica (a1) sea 0,7 a 4 g/10 min y también que la velocidad de flujo en estado fundido (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g) de la poliolefina (a2) sea 0,1 a 10 g/10 min. Una realización preferida es aquella en la que la resina (B) es un copolímero de etileno-alcohol vinílico (B1). En esta realización, preferiblemente una capa del copolímero de etileno-alcohol vinílico (B1) y una capa de la poliolefina (B2) están estratificadas mediante la capa de la composición de resina adhesiva (A).

Los problemas antes mencionados se resuelven también proporcionando un método para producir la estructura de varias capas, incluyendo el método proporcionar una máquina de moldeo por coextrusión equipada con una pluralidad de extrusoras, alimentar gránulos de la resina termoplástica (a1) y gránulos de la poliolefina (a2) a una extrusora, alimentar gránulos de la resina (B) a otra extrusora y realizar el moldeo por coextrusión. En esta realización, preferiblemente los gránulos de la resina termoplástica (a1) y los gránulos de la poliolefina (a2) primero se mezclan en seco y después se alimentan a la extrusora. La extrusora a la que se alimentan los gránulos de la resina termoplástica (a1) y los gránulos de la poliolefina (a2) también es preferiblemente una extrusora de una sola hélice. La velocidad lineal de la periferia de la hélice de la extrusora de una sola hélice es más preferiblemente 0,8 a 8 m/min.

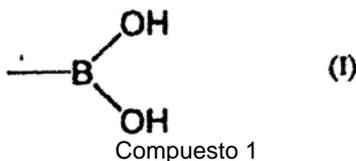
Efecto de la invención

Las estructuras de varias capas de la presente invención tienen una fuerza satisfactoria de adherencia entre las capas incluso con un contenido reducido de la resina que tiene un grupo funcional especial en la capa de la composición de resina adhesiva. Como resultado, es posible proporcionar estructuras de varias capas que tienen adherencia satisfactoria entre las capas a costes bajos. Usando los métodos de producción de la presente invención, es posible obtener fácilmente dichas estructuras de varias capas.

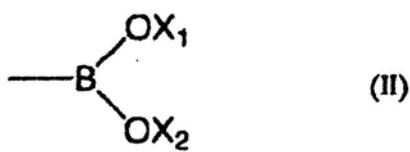
Mejor modo de realizar la invención

La composición de resina adhesiva (A) usada en las estructuras de varias capas de la presente invención es una composición que tiene una resina termoplástica (a1) que contiene grupos funcionales de por lo menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo ácido borónico y grupos que contienen boro capaces de convertirse en un grupo ácido borónico en presencia de agua, que en lo sucesivo se denominan ocasionalmente grupos funcionales que contienen boro, y una poliolefina (a2) que no contiene los grupos funcionales.

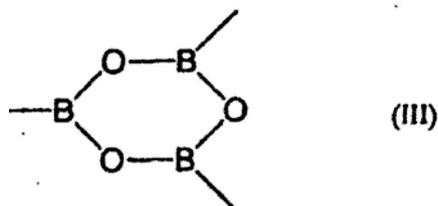
En primer lugar se describe la resina termoplástica (a1). La resina termoplástica (a1) se caracteriza por contener grupos funcionales de por lo menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo ácido borónico y grupos que contienen boro capaces de convertirse en un grupo ácido borónico en presencia de agua. Entre los grupos funcionales que contienen boro, el grupo ácido borónico es un grupo representado por la siguiente fórmula (I):



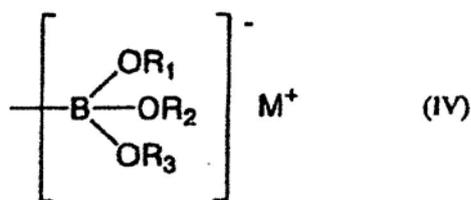
“Grupo que contiene boro capaz de convertirse en un grupo ácido borónico en presencia de agua” indica un grupo que contiene boro y que se puede hidrolizar en presencia de agua convirtiéndose en un grupo ácido borónico representado por la fórmula (I) anterior. Más específicamente, el grupo antes mencionado que contiene boro significa un grupo funcional capaz de convertirse en un grupo ácido borónico cuando se hidroliza a una temperatura entre la temperatura ambiente y 150°C durante un tiempo de 10 minutos a 2 horas usando, como disolvente, sólo agua, una mezcla de agua y un disolvente orgánico (por ejemplo, tolueno, xileno o acetona), una mezcla de una solución acuosa de ácido bórico del 5% y el disolvente orgánico antes descrito, etc. Ejemplos representativos de dichos grupos funcionales incluyen grupos ésteres borónicos representados por la siguiente fórmula general (II), grupos anhídridos borónicos representados por la siguiente fórmula general (III) y grupos sales del ácido borónico representados por la siguiente fórmula general (IV):



Compuesto 2



Compuesto 3



Compuesto 4

5

10

en los que  $X_1$  y  $X_2$ , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado alifático (por ejemplo, un grupo alquilo o alqueno, lineal o ramificado, que tiene 1 a 20 átomos de carbono), un grupo hidrocarbonado alicíclico (por ejemplo, un grupo cicloalquilo o un grupo cicloalqueno) o un grupo hidrocarbonado aromático (por ejemplo, un grupo fenilo o un grupo bifenilo), en los que el grupo hidrocarbonado alifático, el grupo hidrocarbonado alicíclico y el grupo hidrocarbonado aromático pueden tener un sustituyente, y  $X_1$  y  $X_2$  pueden estar combinados, con la condición de que en ningún caso los dos sean átomos de hidrógeno;  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representan un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado alifático, un grupo hidrocarbonado alicíclico o un grupo hidrocarbonado aromático como los grupos  $X_1$  y  $X_2$  antes mencionados, y  $M$  representa un metal alcalino.

15

20

Ejemplos específicos de grupos ésteres borónicos representados por la fórmula general (II) incluyen grupo boronato de dimetilo, grupo boronato de dietilo, grupo boronato de dipropilo, grupo boronato de diisopropilo, grupo boronato de dibutilo, grupo boronato de dihexilo, grupo boronato de dicrohexilo, grupo boronato de etilenglicol, grupo boronato de propilenglicol, grupo boronato de 1,3-propanodiol, grupo boronato de 1,3-butanodiol, grupo boronato de neopentilglicol, grupo boronato de catecol, grupo boronato de glicerol, grupo boronato de trimetiletano, grupo boronato de timetilopropano, grupo boronato de dietanolamina, etc.

25

Los grupos sales del ácido borónico representados por la fórmula general (IV) pueden ser grupos boronatos de metal alcalino, etc. Ejemplos específicos incluyen grupo boronato sódico, grupo boronato potásico, etc.

30

Entre dichos grupos funcionales que contienen boro, se prefieren grupos ésteres boronatos cíclicos por su estabilidad térmica. Ejemplos de grupos ésteres boronatos cíclicos incluyen grupos ésteres boronatos cíclicos que contienen anillos de 5 ó 6 miembros. Ejemplos específicos incluyen grupo boronato de etilenglicol, grupo boronato de propilenglicol, grupo boronato de 1,3-propanodiol, grupo boronato de propilenglicol, grupo boronato de 1,3-propanodiol, grupo boronato de 1,3-butanodiol, grupo boronato de glicerol, etc.

35

La resina termoplástica (a1) puede contener sólo un tipo o dos o más tipos de grupos funcionales que contienen boro. La cantidad de grupos funcionales que contienen boro es 150 a 1.500  $\mu\text{eq/g}$ , basado en el peso de resina termoplástica (a1). Cuando la cantidad de estos grupos funcionales es menor que 100  $\mu\text{eq/g}$ , se puede deteriorar la fuerza de adherencia entre las capas de la estructura resultante de varias capas. Cuando la cantidad de grupos funcionales excede de 2.000  $\mu\text{eq/g}$ , se produce fácilmente gelificación y se puede deteriorar la apariencia de la estructura resultante de varias capas.

40

Aunque la forma de unión de los grupos funcionales que contienen boro contenidos en la resina termoplástica (a1) de la presente invención no está limitada particularmente, preferiblemente los grupos funcionales que contienen boro están contenidos en forma de cadenas laterales del polímero. Es fácil obtener un contenido grande de grupos funcionales que contienen boro cuando estos están contenidos en forma de cadenas laterales.

45

5 Cuando los grupos funcionales que contienen boro están unidos sólo a terminales de un polímero, la cantidad de estos grupos funcionales es relativamente baja, particularmente en un polímero de peso molecular alto, y la reactividad de la resina termoplástica (a1) puede ser insuficiente. Los grupos funcionales que contienen boro pueden estar contenidos en cadenas laterales y terminales.

10 Ejemplos específicos de resinas termoplásticas (a1) incluyen poliolefinas, como polietileno (de muy baja densidad, de baja densidad, de densidad media y de alta densidad), copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-éster acrílico, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros de etileno con una  $\alpha$ -olefina, como 1-buteno, isobuteno, 3-metilpenteno, 1-hexeno y 1-octeno; productos resultantes de la modificación por injertos de las poliolefinas antes mencionadas con anhídrido maleico, metacrilato de glicidilo, etc.; resinas de estireno, como poliestireno y copolímeros de estireno-acrilonitrilo; copolímeros de bloques de estireno-dieno, como copolímeros de bloques de estireno-butadieno, copolímeros de bloques de estireno-isopreno, copolímeros de bloques de estireno-butadieno-estireno y copolímeros de bloques de estireno-isopreno-estireno; copolímeros de bloques de estireno-dieno hidrogenado, como copolímeros de bloques de estireno-butadieno hidrogenado, copolímeros de bloques de estireno-isopreno hidrogenado, copolímeros de bloques de estireno-butadieno hidrogenado-estireno y copolímeros de bloques de estireno-isopreno hidrogenado-estireno; resinas de ésteres (met)acrílicos, como poli(acrilato de metilo), poli(acrilato de etilo) y poli(metacrilato de metilo); resinas basadas en haluros de vinilo, como poli(cloruro de vinilo) y fluoruro de vinilideno; poliésteres semiaromáticos, como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno); y poliésteres alifáticos, como polivalerolactona, policaprolactona, poli(succinato de etileno) y poli(succinato de butileno). Estas resinas se pueden usar solas o como combinaciones de dos o más tipos. Entre estas, las preferidas son poliolefinas y copolímeros de bloques de estireno-dieno hidrogenado y particularmente preferidos son copolímeros de bloques de estireno-dieno hidrogenado.

25 Cuando la resina termoplástica (a1) es un copolímero de bloques de estireno-dieno hidrogenado, la relación ponderal de unidades de estireno a unidades de dieno hidrogenado contenidas en la resina copolimérica es preferiblemente de 5/95 a 70/30 y más preferiblemente de 10/90 a 50/50. Cuando la relación ponderal está dentro de estos intervalos, la compatibilidad de la resina termoplástica (a1) con la poliolefina (a2) es adecuada y el diámetro medio de partículas de la resina termoplástica (a1) cae fácilmente dentro del intervalo preferido. Cuando se desee particularmente una fuerza alta de adherencia entre las capas, se prefiere un contenido menor de unidades de estireno. Específicamente, la relación ponderal de unidades de estireno a unidades de dieno hidrogenado es preferiblemente 30/70 o menos.

35 La velocidad de flujo en estado fundido (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g) de la resina termoplástica (a1) es preferiblemente 0,7 a 4 g/10 min. Cuando la velocidad de flujo en estado fundido está dentro de este intervalo, el diámetro medio de partículas de la resina termoplástica (a1) dispersa en la composición de resina adhesiva (A) cae fácilmente dentro del intervalo preferido. La velocidad de flujo en estado fundido es más preferiblemente 1 g/10 min o más y aún más preferiblemente 1,5 g/10 min o más. La velocidad de flujo en estado fundido es más preferiblemente 3 g/10 min o menos y aún más preferiblemente 2,5 g/10 min o menos.

40 A continuación se describe un método representativo para producir la resina termoplástica (a1) que contiene un grupo funcional que contiene boro para uso en la presente invención.

45 Primer método: la resina termoplástica (a1) que contiene grupos funcionales que contienen boro se obtiene por reacción de un complejo de borano y un borato de dialquilo con una resina termoplástica que tenga un doble enlace olefínico, bajo una atmósfera de nitrógeno, para producir una resina termoplástica que contiene un grupo boronato de dialquilo y después, si fuera necesario, por reacción con agua o alcoholes. De esta manera, se introduce un grupo funcional que contiene boro en el doble enlace olefínico de la resina termoplástica mediante una reacción de adición.

50 Se introduce un doble enlace olefínico, por ejemplo en un extremo, mediante una reacción de desproporcionado que se produce al término de la polimerización por radicales o en una cadena principal o cadena lateral mediante una reacción secundaria que se produce durante la polimerización. En particular, se prefiere la poliolefina antes mencionada porque es posible introducir el doble enlace olefínico en aquélla fácilmente por descomposición térmica en ausencia de oxígeno o por copolimerización de compuestos diénicos. Se prefieren copolímeros de bloques de estireno-dieno hidrogenado porque es posible conseguir que un doble enlace olefínico permanezca moderadamente controlando la reacción de hidrogenación.

60 El contenido de dobles enlaces en la resina termoplástica usada como material de partida es preferiblemente de 100 a 2.000  $\mu\text{eq/g}$  o más preferiblemente de 200 a 1.000  $\mu\text{eq/g}$ . Usando dicho material de partida es fácil controlar la cantidad de grupos funcionales que contienen boro introducidos en aquél. También es posible, al mismo tiempo, controlar la cantidad de dobles enlaces olefínicos remanentes después de introducir los grupos funcionales.

65 Ejemplos preferidos de complejos de borano incluyen complejo de borano-tetrahidrofurano, complejo de borano-sulfuro de dimetilo, complejo de borano-piridina, complejo de borano-trimetilamina, complejo de borano-trietilamina, etc. Entre estos, los más preferidos son complejo de borano-sulfuro de dimetilo, complejo de borano-trimetilamina y

complejo de borano-trietilamina. La cantidad de complejo de borano a suministrar está preferiblemente dentro del intervalo de 1/3 equivalente a 10 equivalentes por dobles enlaces de la resina termoplástica.

5 Ejemplos preferidos de boratos de dialquilo incluyen ésteres del ácido bórico con un alquilo inferior, como borato de trimetilo, borato de trietilo, borato de tripropilo y borato de tributilo. La cantidad de borato de dialquilo a suministrar está preferiblemente dentro del intervalo de 1 a 100 equivalentes por dobles enlaces olefínicos de la resina termoplástica. No es necesario usar un disolvente pero, cuando se use, se prefiere un hidrocarburo saturado, como hexano, heptano, octano, decano, dodecano, ciclohexano, etilciclohexano y decalina. La temperatura de la reacción está típicamente dentro del intervalo desde la temperatura ambiente a 300°C y preferiblemente de 100 a 250°C. Se recomienda realizar la reacción a una temperatura dentro de dicho intervalo durante un tiempo de 1 minuto a 10 horas, preferiblemente de 5 minutos a 5 horas.

10 El grupo boronato de dialquilo introducido en la resina termoplástica mediante la reacción antes descrita se puede hidrolizar formando un grupo ácido borónico mediante cualquier método conocido. También se puede transesterificar con un alcohol mediante cualquier método conocido, para formar un grupo boronato. También, puede sufrir una condensación por deshidratación calentándolo para formar un grupo anhídrido borónico. Además, puede reaccionar con un hidróxido metálico o con un alcoholato metálico para formar un grupo sal del ácido borónico.

15 Dicha conversión de grupos funcionales que contienen boro se realiza típicamente usando un disolvente orgánico, como tolueno, xileno, acetona y acetato de etilo. Ejemplos de alcoholes incluyen alcoholes monohidroxilados, como metanol, etanol y butanol; y alcoholes polihidroxilados, como etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, neopentilglicol, glicerol, trimetilolmetano, pentaeritritol y dipentaeritritol. Ejemplos de hidróxidos metálicos incluyen hidróxidos de metales alcalinos, como hidróxido sódico e hidróxido potásico. Ejemplos de alcoholatos metálicos incluyen los preparados a partir de los metales antes descritos y los alcoholes antes descritos. Estos no están limitados a los mencionados como ejemplos. Las cantidades de estos reactivos a usar son típicamente de 1 a 20 25 100 equivalentes por grupos boronato de dialquilo.

30 Segundo método: la resina termoplástica (a1) que contiene grupos funcionales que contienen boro se obtiene realizando una reacción de amidación de una resina termoplástica conocida que contiene un grupo carboxilo y un ácido borónico que contiene un grupo amino o un éster de un ácido borónico que contiene un grupo amino, como ácido m-aminofenilbencenoborónico y éster del ácido m-aminofenilborónico con etilenglicol, usando un método conocido. En este método, se puede emplear un agente de condensación, como carbodiimida. El grupo funcional que contiene boro introducido en la resina termoplástica de esta manera se puede convertir en otro grupo funcional que contiene boro por el método antes descrito.

35 Ejemplos de resinas termoplásticas que contienen un grupo carboxilo incluyen, pero sin carácter limitativo, resinas que tienen un grupo carboxilo en sus extremos, como poliésteres semiaromáticos y poliésteres alifáticos; resinas resultantes de introducir unidades monoméricas que tienen un grupo carboxilo, como ácido acrílico, ácido metacrílico y anhídrido maleico, en una poliolefina, resinas basadas en estireno, resinas basadas en ésteres del ácido (met)acrílico, resinas basadas en haluros de vinilo, etc., por copolimerización; y resinas resultantes de introducir anhídrido maleico, etc., en la resina termoplástica antes mencionada que contiene un doble enlace olefínico por una reacción de adición.

40 La poliolefina (a2) que constituye la composición de resina adhesiva (A) es una poliolefina que no contiene grupos funcionales que contienen boro. Ejemplos específicos incluyen polietileno (de muy baja densidad, de baja densidad, de densidad media, de alta densidad), copolímeros de etileno-acetato de vinilo, polipropileno y copolímeros de etileno-propileno. También está permitido usar productos resultantes de la modificación por injertos de poliolefinas con anhídrido maleico, metacrilato de glicidilo, etc. Entre estas, es preferible usar una resina basada en etileno. Particularmente desde el punto de vista de adherencia entre las capas, convenientemente se usan resinas que tienen un índice de cristalización bajo. Ejemplos preferidos de resinas basadas en etileno y que tienen un índice de cristalización bajo incluyen polietileno que tiene una densidad de 0,912 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>. Más preferiblemente la densidad es 0,930 g/cm<sup>3</sup> o menos. Ejemplos de dichos polietilenos incluyen polietileno de muy baja densidad y polietileno de baja densidad (incluido LLDPE). También está permitido ajustar la densidad a la indicada anteriormente mezclando varios tipos de polietileno. Otros ejemplos preferidos de resinas basadas en etileno y que tienen un índice de cristalización bajo incluyen copolímeros de etileno-acetato de vinilo, cuya densidad es preferiblemente de 0,94 a 0,98 g/cm<sup>3</sup> y más preferiblemente 0,96 g/cm<sup>3</sup> o menos. Como poliolefina (a2) se puede usar una mezcla con recortes de la estructura de varias capas de la presente invención, salvo que afecte al objeto de la presente invención.

45 50 55 60 65 La velocidad de flujo en estado fundido (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g) de la poliolefina es preferiblemente de 0,1 a 10 g/10 min. Cuando la velocidad de flujo en estado fundido está dentro de este intervalo, es fácil realizar el moldeo por coextrusión y el tamaño medio de partículas de la resina termoplástica (a1) dispersa en la composición de resina adhesiva (A) cae fácilmente dentro del intervalo preferido. La velocidad de flujo en estado fundido es más preferiblemente 0,5 g/10 min o más y aún más preferiblemente 1 g/10 min o más. La velocidad de flujo en estado fundido es más preferiblemente 5 g/10 min o menos.

La composición de resina adhesiva (A) incluye la resina termoplástica (a1) y la poliolefina (a2). La relación ponderal de mezclado (a1/a2) de resina termoplástica (a1) a poliolefina (a2) es de 1/99 a 15/85. Con la composición de resina adhesiva (A) usada en la presente invención se puede obtener una adherencia satisfactoria entre las capas incorporando sólo una cantidad relativamente pequeña de la resina termoplástica (a1). Una relación ponderal de mezclado (a1/a2) menor que 1/99 origina una adherencia insuficiente entre las capas. La relación ponderal de mezclado (a1/a2) es preferiblemente 1,5/98,5 o más y más preferiblemente 1,75/98,25 o más. Por otro lado, una relación ponderal de mezclado (a1/a2) mayor que 15/85 originará deterioro de la moldeabilidad e incremento del coste de producción. La relación ponderal de mezclado (a1/a2) es preferiblemente 10/90 o menos y más preferiblemente 5/95 o menos.

A la composición de resina adhesiva (A) se pueden añadir antioxidantes, plastificantes, estabilizadores térmicos, absorbentes de radiaciones ultravioletas, agentes antiestáticos, lubricantes, colorantes, cargas y otras resinas, salvo que inhiban el efecto de la presente invención.

La composición de resina adhesiva (A) incluye la resina termoplástica (a1) y la poliolefina (a2) y se puede obtener amasando en estado fundido ambos materiales. Aunque el método de amasar en estado fundido la resina termoplástica (a1) y la poliolefina (a2) no está limitado particularmente, es importante realizar el amasado en estado fundido bajo condiciones tales que las partículas de la resina termoplástica (a1) se dispersen con diámetros de partículas específicos en la matriz de la resina de poliolefina (a2). Con dicho diámetro específico medio de partículas, se puede obtener una estructura de varias capas que tiene excelente fuerza de adherencia entre las capas, como se describe en detalle más adelante.

Cuando se produce una composición de resina mezclando una pluralidad de resinas de partida, generalmente se cree que preferiblemente las resinas de partida se deben mezclar de modo totalmente uniforme. Por lo tanto, en la mayoría de los casos, el mezclado se realiza usando un aparato mezclador que tenga una alta capacidad de mezclado, como una extrusora de doble hélice, para que se pueden conseguir diámetros de partículas lo más pequeños posibles. Sin embargo, sorprendentemente, es evidente que, en la composición de resina adhesiva (A) usada en la presente invención, la fuerza de adherencia entre las capas disminuirá cuando el diámetro de las partículas dispersas sea excesivamente pequeño. Aunque la razón de esto no está necesariamente aclarada, puede ser que la cantidad de grupos funcionales que contienen boro que existen en la interfaz entre la capa de la composición de resina adhesiva (A) y la capa de la otra resina (B) varía dependiendo del diámetro de las partículas dispersas. Cuando el diámetro de las partículas dispersas es excesivamente grande, se produce fácilmente falta de uniformidad en la capa de la composición de resina adhesiva (A) y, por lo tanto, en dicho caso disminuye también la fuerza de adherencia entre las capas. En suma, es muy importante ajustar el diámetro de las partículas de la resina termoplástica (a1) en la capa de la composición de resina adhesiva (A) dentro de un intervalo específico para obtener una fuerza satisfactoria de adherencia entre las capas.

Por lo tanto, no es preferible un método en el que se preparen gránulos de la composición de resina adhesiva (A) amasando en estado fundido la resina termoplástica (a1) y la poliolefina (a2) y después se alimenten los gránulos resultantes a una máquina de moldear y se moldee una estructura de varias capas porque, inesperadamente en muchos casos, el amasado se realiza en un grado excesivo. Se prefiere, desde el punto de vista de la adherencia entre las capas, amasar la resina termoplástica (a1) y la poliolefina (a2) sólo una vez en la producción de una estructura de varias capas. Se prefiere también esto desde el punto de vista del coste de producción. La omisión de la operación de amasado en estado fundido reduce el coste de producción de la estructura de varias capas. La resina termoplástica (a1) tiene grupos funcionales que contienen boro muy reactivos. Sin embargo, dichos grupos funcionales no tienen necesariamente buena estabilidad en estado fundido y pueden originar reticulación o descomposición de la resina. Como resultado, la estructura resultante de varias capas puede tener problemas, como disminución de la fuerza de adherencia entre las capas, generación de defectos de apariencia, por ejemplo, de coloración, ojos de pez y estrías longitudinales, y generación de olor causado por gases de descomposición.

El método de moldear la estructura de varias capas no está limitado particularmente. Por ejemplo, se admite un método que incluye coextrudir la composición de resina adhesiva (A) y la otra resina (B) o un método conocido, como moldeo por coinyección, recubrimiento por extrusión, estratificación en seco o recubrimiento en solución. Entre dichos métodos, se prefieren el moldeo por coextrusión y el moldeo por coinyección. Se prefiere particularmente el moldeo por coextrusión. Cuando se adopta el moldeo por coextrusión, se ponen en contacto los componentes en estado fundido de las capas individuales en una boquilla para su estratificación (estratificación en boquilla) o se ponen en contacto fuera de la boquilla de estratificación (estratificación fuera de la boquilla). Si el contacto se realiza a presión, se puede mejorar la adherencia entre las capas individuales de la estructura de varias capas. La presión varía preferiblemente de 1 a 500 kg/cm<sup>2</sup>. A continuación se describe el moldeo por coextrusión como ejemplo. Sin embargo, esto se puede aplicar al caso de moldeo por coinyección en lugar de moldeo por coextrusión.

En el caso de moldeo por coextrusión, es preferible un método que incluye proporcionar una máquina de moldeo por coextrusión equipada con una pluralidad de extrusoras, alimentar a una extrusora gránulos de la resina termoplástica (a1) y gránulos de la poliolefina (a2), alimentar a otra extrusora gránulos de la resina (B) y realizar el moldeo por coextrusión. En esta realización, es preferible mezclar primero en seco los gránulos de la resina termoplástica (a1) y los gránulos de la poliolefina (a2) y alimentar después la mezcla a una extrusora de una

máquina de moldeo por coextrusión. Aunque el método de mezclado en seco no está limitado particularmente, es preferible mezclar mecánicamente a fondo gránulos de la resina termoplástica (a1) y gránulos de la poliolefina (a2) para conseguir una mezcla uniforme. Ejemplos específicos de métodos preferidos incluyen un método que usa un alimentador que pesa y mezcla en continuo los gránulos de la resina termoplástica (a1) y los gránulos de la poliolefina (a2) y los alimenta después en continuo a una extrusora, y un método en el que se mezclan los gránulos de la resina termoplástica (a1) y los gránulos de la poliolefina (a2) usando un tambor giratorio, etc., y se alimenta después la mezcla a una extrusora.

Para evitar un amasado excesivo, la extrusora a la que se alimentan los gránulos de la resina termoplástica (a1) y los gránulos de la poliolefina (a2) es preferiblemente una extrusora de una sola hélice. Es preferible amasar en estado fundido sólo una vez en una extrusora de una sola hélice y obtener después directamente un artículo moldeado. Aunque la constitución de la extrusora de una sola hélice usada en la presente invención no está particularmente limitada, su relación L/D es usualmente de 5 a 50 y preferiblemente de 10 a 50. Es preferible ajustar la temperatura del amasado en estado fundido a un valor tal que no se degraden las resinas y caigan moderadamente sus viscosidades. Es preferible una temperatura de 180 a 280°C y más preferiblemente de 200 a 250°C. Un tiempo de residencia excesivamente corto en la extrusora puede originar obtener una composición no uniforme mientras que un tiempo de residencia excesivamente largo puede originar degradación de las resinas. Por lo tanto, el tiempo de residencia en la extrusora es preferiblemente de 1 a 30 minutos y más preferiblemente de 2 a 30 minutos.

En el amasado en estado fundido en una extrusora de una sola hélice, si el índice de cizalladura es excesivamente alto, el diámetro de partículas de la resina termoplástica (a1) en la composición de resina adhesiva resultante (A) será excesivamente pequeño mientras que si el índice de cizalladura es excesivamente bajo, el diámetro de partículas de la resina termoplástica (a1) en la composición de resina adhesiva resultante (A) será excesivamente grande. Por lo tanto, es importante ajustar el índice de cizalladura en el amasado en estado fundido en una extrusora de una sola hélice dentro de un intervalo conveniente. Específicamente, la velocidad lineal de la periferia de la hélice de la extrusora de una sola hélice es preferiblemente de 0,8 a 8 m/min. En esta memoria, la velocidad lineal (m/min) de la periferia de la hélice es un valor que se calcula multiplicando el diámetro de la hélice por la constante circular y la velocidad de rotación, y está relacionada con el índice de cizalladura en la extrusora. Cuando la velocidad lineal de la periferia de la hélice es menor que 0,8 m/min, el diámetro de las partículas dispersas puede ser excesivamente grande. La velocidad lineal es más preferiblemente 1,2 m/min o más y aún más preferiblemente 1,5 m/min o más. Por otro lado, cuando la velocidad lineal de la periferia de la hélice excede de 8 m/min, el diámetro de las partículas dispersas puede ser excesivamente pequeño. La velocidad lineal es más preferiblemente 6 m/min o menos y aún más preferiblemente 4 m/min o menos.

En la estructura de varias capas de la presente invención es importante que, en la capa de la composición de resina adhesiva (A), las partículas de la resina termoplástica (a1) estén dispersas con un diámetro medio de partículas de 0,1 a 1,2  $\mu\text{m}$  en una matriz de la poliolefina (a2). La dispersión con dicho diámetro medio de partículas hace posible obtener excelente adherencia entre las capas. En la presente memoria, "diámetro medio de partículas" es la media aritmética obtenida midiendo el eje menor y el eje mayor de las partículas observadas en la sección transversal de la estructura de varias capas producida cortándola a lo largo de la dirección perpendicular a su dirección de extrusión (o a su dirección de inyección) y calculando el valor medio. La superficie de observación en la capa de la composición de resina adhesiva (A) está próxima a la interfaz entre la capa de la composición de resina adhesiva (A) y la capa de la resina (B).

Cuando el diámetro medio de partículas es 0,1  $\mu\text{m}$  o menos, disminuye la fuerza de adherencia entre las capas. El diámetro medio de partículas es preferiblemente 0,12  $\mu\text{m}$  o más y más preferiblemente 0,14  $\mu\text{m}$  o más. Cuando el diámetro medio de partículas excede de 1,2  $\mu\text{m}$ , disminuye también la fuerza de adherencia entre las capas. El diámetro medio de partículas es preferiblemente 1  $\mu\text{m}$  o menos y más preferiblemente 0,8  $\mu\text{m}$  o menos. Por lo tanto, se ha evidenciado que se puede obtener una fuerza satisfactoria de adherencia entre las capas cuando el diámetro medio de partículas está dentro de un intervalo muy limitado.

La estructura de varias capas de la presente invención tiene una capa de la composición de resina adhesiva (A) y una capa de la resina (B). La resina (B) no está limitada particularmente y ejemplos incluyen resinas como poliolefinas, como polietileno (de muy baja densidad, de baja densidad, de densidad media, de alta densidad), copolímeros de etileno-acetato de vinilo, EVOH, copolímeros de etileno-ésteres del ácido acrílico, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno; productos resultantes de la modificación por injertos de las poliolefinas antes descritas con anhídrido maleico, metacrilato de glicidilo, etc.; poliésteres semiaromáticos, como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno); poliésteres alifáticos, como polivalerolactona, policaprolactona, poli(succinato de etileno) y poli(succinato de butileno); poliamidas alifáticas, como policaprolactama, polilaurolactama, polihexametileno adipamida y polihexametileno azelamida; poliéteres, como polietilenglicol y poli(éter de fenileno); policarbonato; polímeros basados en estireno, como poliestireno y copolímeros de estireno-acrilonitrilo-butadieno; poli(metacrilato de metilo); resinas basadas en haluros de vinilo, como poli(cloruro de vinilo) y fluoruro de vinilideno; etc. Estas resinas se pueden usar solas o, alternativamente, se pueden usar en forma de mezclas de o más de ellas. La resina (B) se puede usar en forma de mezcla con recortes de la estructura de varias capas de la presente invención, salvo que esto afecte al objeto de la presente invención.

Entre las resinas proporcionadas anteriormente como ejemplos, como resina (B) son particularmente preferidos los copolímeros EVOH (B1). El contenido de etileno en el EVOH (B1) no está limitado particularmente pero preferiblemente es de 3 a 70% en moles. Cuando el contenido de etileno es menor que 3% en moles, la estabilidad en estado fundido puede ser insuficiente. El contenido de etileno es más preferiblemente 5% en moles o más y aún más preferiblemente 20% en moles o más. Por otro lado, cuando el contenido de etileno excede de 70% en moles, las propiedades de barrera pueden ser insuficientes. El contenido de etileno es más preferiblemente 60% en moles o menos y aún más preferiblemente 50% en moles o menos. El grado de saponificación del EVOH (B1) es usualmente de 10 a 100% en moles, preferiblemente de 50 a 100% en moles, más preferiblemente de 80 a 100% en moles, aún más preferiblemente de 95 a 100% en moles y lo más preferiblemente de 99 a 100% en moles. Cuando el grado de saponificación es bajo, el grado de cristalinidad del EVOH (B1) puede ser insuficiente o la estabilidad térmica durante el conformado en estado fundido puede ser insuficiente.

El EVOH (B1) se puede preparar por cualquier método conocido, incluida la copolimerización de etileno con un éster de vinilo usando un iniciador de radicales y saponificando después el copolímero resultante en presencia de un catalizador alcalino. Ejemplos de ésteres de vinilo incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, pivalato de vinilo, caproato de vinilo, benzoato de vinilo, etc. Entre dichos ésteres de vinilo, se puede usar un solo éster o también se pueden usar dos o más ésteres combinados. Entre estos, se prefiere el acetato de vinilo.

Salvo que perjudique al objeto de la presente invención, la copolimerización se puede realizar en presencia de otros componentes copolimerizables. Estos otros componentes incluyen monómeros basados en olefinas, como propileno, 1-buteno e isobuteno; monómeros basados en acrilamidas, como acrilamida, N-metilacrilamida, N-etilacrilamida y N,N-dimetilacrilamida; monómeros basados en metacrilamidas, como metacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-etilmetacrilamida y N,N-dimetilmetacrilamida; monómeros basados en vinil éteres, como metil vinil éter, etil vinil éter, n-propil vinil éter, isopropil vinil éter, terc-butil vinil éter y dodecil vinil éter; alcohol vinílico, viniltrimetoxisilano, N-vinil-2-pirrolidona, etc.

El EVOH (B1) obtenido de dicha manera se puede usar solo o se puede usar junto con otro EVOH (B1) de contenido de etileno, grado de saponificación, grado de polimerización, etc. diferentes. Además, salvo que perjudique al objeto de la presente invención, se puede usar con adición de otras resinas termoplásticas distintas del EVOH (B1). El contenido de las resinas termoplásticas en el EVOH (B1) cae preferiblemente dentro del intervalo de 0 a 50% en peso, más preferiblemente dentro del intervalo de 0 a 40% en peso y aún más preferiblemente dentro del intervalo de 0 a 10% en peso.

Una constitución preferible de la estructura de varias capas es una constitución en la que la capa del EVOH (B1) y una capa de una resina termoplástica hidrófoba están estratificadas mediante una capa de la composición de resina adhesiva (A). Esta es una composición que compensa inconvenientes del EVOH (B1), a saber, alta permeabilidad de la humedad y coste elevado. Ejemplos de dichas resinas termoplásticas hidrófobas incluyen poliolefina (B2), polímeros basados en estireno, poliésteres, etc. Una realización particularmente preferible es una en la que una capa del copolímero de etileno-alcohol vinílico (B1) y una capa de una poliolefina (B2) están estratificadas mediante la capa de la composición de resina adhesiva (A).

Ejemplos preferibles de capas que constituyen la estructura de varias capas de la presente invención incluyen las enumeradas a continuación. En esta relación, A, B1, B2 y Reg representan respectivamente una composición de resina adhesiva, un EVOH, una resina termoplástica hidrófoba tipificada por una poliolefina y una capa de resina que contiene recortes de una estructura de varias capas. La B2 puede contener una pluralidad de capas. Opcionalmente se puede seleccionar el espesor de las capas individuales de la estructura de varias capas. Dicha selección permite que el espesor total de la estructura de varias capas caiga dentro del intervalo deseado.

- 2 capas: A/B1
- 3 capas: B1/A/B2
- 4 capas: B1/A/Reg/B2
- 5 capas: B2/A/B1/A/B2, B2/A/B1/A/Reg, B1/A/B2/Reg/B2
- 6 capas: B2/Reg/A/B1/A/B2
- 7 capas: B2/Reg/A/B1/A/Reg/B2

La estructura de varias capas obtenida de dicha manera es excelente en cuanto a adherencia entre las capas como se evidencia por los ejemplos indicados a continuación. Incluso cuando se recupere y se vuelva a utilizar, se generarán menos anomalías en su apariencia, como perturbaciones en la superficie, geles y puntos duros. La estructura de varias capas se puede someter además, por ejemplo, a operaciones de estirado, como estirado uniaxial, estirado biaxial y estirado por soplado, y operaciones de termoconformado, como moldeo a presión/vacío. También se puede transformar en artículos moldeados, como películas, hojas, botellas y vasos, de excelentes propiedades dinámicas y de barrera a gases. Los artículos moldeados obtenidos son útiles para aplicaciones en las que se requieren propiedades de barrera a gases, como materiales para envasar alimentos, materiales para envasar artículos médicos (fármacos y dispositivos médicos) y depósitos de combustibles.

## Ejemplos

5 A continuación se describirá la presente invención con más detalle por medio de ejemplos que, sin embargo, no limitan el alcance de la presente invención. En la siguiente descripción, "relación" significa relación ponderal y "%" significa porcentaje en peso, salvo que se especifique lo contrario. El diámetro medio de partículas de la resina termoplástica (a1) se midió por el siguiente método.

### Método de medición del diámetro medio de partículas

10 Se observó la estructura de una capa de la composición de resina adhesiva (A) cortando una hoja de varias capas a lo largo de la dirección perpendicular a la dirección de extrusión y fotografiando la sección transversal de la capa de la composición de resina adhesiva (A) con un aumento de 30.000 usando un microscopio electrónico de transmisión. Se estableció un valor umbral al que puedan ser reconocidas como partículas las partículas mayores y no se pueda continuar el fondo en negro y se convirtió la imagen fotografiada en una imagen binaria (negra y blanca). En la  
15 la imagen binaria, se midió el eje mayor y el eje menor de todas las partículas contenidas en una superficie cuadrada de 1,6 x 1,6  $\mu\text{m}$  que contenía la interfaz entre la capa de la composición de resina adhesiva (A) y la capa del EVOH (B1) como un lado del cuadrado y se definió como diámetro medio de partículas la media de todas las mediciones. En esta medición, de los objetos de las mediciones se omitieron puntos tan pequeños como 0,005  $\mu\text{m}$  o menos que no se podían distinguir de la sombra de la imagen.

20 Ejemplo de síntesis 1

### Síntesis de SEBS que contiene grupos funcionales ésteres del ácido borónico (X-1)

25 Se alimentó a una extrusora de doble hélice un copolímero de bloques de estireno-butadieno hidrogenado-estireno (SEBS) [relación ponderal de estireno/butadieno hidrogenado = 16/84; porcentaje de hidrogenación de unidades de butadieno = 94%; cantidad de dobles enlaces = 960  $\mu\text{eq/g}$ ; velocidad de flujo en estado fundido = 5 g/10 min (a 230°C, bajo una carga de 2.160 g)] a un caudal de 7 kg/h, ventilando la lumbrera de alimentación con 1 l/min de nitrógeno. Posteriormente, alimentando una solución mixta de complejo de borano-trietilamina (TEAB) y éster del  
30 ácido borónico con 1,3-butanodiol (BBD) (relación ponderal de TEAB/BBD 29/71) desde un alimentador 1 a un caudal de 0,6 kg/h y alimentando 1,3-butanodiol desde un alimentador 2 a un caudal de 0,4 kg/h, se amasó en continuo la mezcla en estado fundido. Durante el amasado, se reguló la presión de modo que los manómetros en la abertura de ventilación 1 y en la abertura de ventilación 2 indicaban aproximadamente 20 mm de Hg. Como resultado, en la lumbrera de descarga se obtuvo SEBS (X-1) que contenía grupos ésteres del ácido borónico con  
35 1,3-butanodiol (BBDE) a un caudal de 7 kg/h. El SEBS contenía grupos ésteres del ácido borónico con 1,3-butanodiol en una cantidad de 650  $\mu\text{eq/g}$  y dobles enlaces en una cantidad de 115  $\mu\text{eq/g}$  y tenía una velocidad de flujo en estado fundido de 1,6 g/10 min (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g).

40 La constitución y condiciones operativas de la extrusora de doble hélice usada para la reacción son las siguientes:

Extrusora de doble hélice giratoria TEM-35B (fabricada por Toshiba Machine Co. Ltd.)

45 Diámetro de la hélice 37 mm  
Relación L/D 52 (15 bloques)  
Alimentador: C3 (alimentador 1); C11 (alimentador 2)  
Posición de las aberturas de ventilación: C6 (ventilación 1), C14 (ventilación 2)  
Constitución de la hélice: anillos de sellado entre C5 y C6, entre C10 y C11 y en C12  
Temperatura prefijada del cilindro: C1 (agua de refrigeración), C2-C3 (200°C), C4-C15 (250°C), boquilla  
50 (250°C)  
Velocidad de la hélice 400 rpm

### Ejemplo de síntesis 2

#### Síntesis de SEBS que contiene grupos ésteres del ácido borónico (X-2)

55 Se sintetizó SEBS (X-2) que contiene grupos ésteres del ácido borónico con 1,3-butanodiol (BBDE) de la misma manera que en el ejemplo de síntesis 1, excepto que se usó un copolímero de bloques de estireno-butadieno hidrogenado [relación ponderal de estireno/butadieno hidrogenado = 16/84; porcentaje de hidrogenación de unidades de butadieno = 94%; cantidad de dobles enlaces = 960  $\mu\text{eq/g}$ ; velocidad de flujo en estado fundido = 3  
60 g/10 min (a 230°C, bajo una carga de 2.160 g)]. El SEBS (X-2) contenía grupos ésteres del ácido borónico con 1,3-butanodiol en una cantidad de 650  $\mu\text{eq/g}$  y dobles enlaces en una cantidad de 115  $\mu\text{eq/g}$  y tenía una velocidad de flujo en estado fundido de 0,6 g/10 min (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g).

## Ejemplo 1

Se mezclaron en seco gránulos de SEBS (X-1) obtenidos en el ejemplo de síntesis 1 y gránulos de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) "ULTZEX 2022L" producido por Mitsui Chemicals Inc. [velocidad de flujo en estado fundido = 2,1 g/10 min (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g), densidad = 0,919 g/cm<sup>3</sup>] en una relación ponderal de 4/96 usando un tambor giratorio, dando una mezcla de ambos tipos de gránulos.

A continuación, se proporcionó como materiales de partida polietileno de alta densidad (HDPE) "LF443" producido por Japan Polyethylene Corporation [velocidad de flujo en estado fundido = 1,5 g/10 min (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g)], la mezcla anterior de gránulos y EVOH "F171B" producido por Kuraray Co. Ltd. (contenido de etileno = 32% en moles) y se introdujeron en extrusoras distintas, respectivamente. Se produjo después una hoja de 3 componentes y 5 capas de HDPE/composición de resina adhesiva (A)/EVOH/composición de resina adhesiva (A)/HDPE mediante moldeo por coextrusión de acuerdo con las condiciones indicadas a continuación. La distribución de espesores de la hoja resultante de varias capas fue 50/10/10/10/50 µm.

La constitución y condiciones operativas de la máquina de moldeo por coextrusión son las siguientes.

## Extrusora 1[HDPE (B2)]:

Máquina: extrusora de una sola hélice tipo "GT-32-A" fabricada por Plabor Co. Ltd.  
 Diámetro de la hélice: 32 µm  
 Velocidad de la hélice: 62 rpm  
 Temperatura prefijada del cilindro: 220°C

## Extrusora 2 [composición de resina adhesiva (A)]:

Máquina: extrusora de una sola hélice "P25-18AC" fabricada por Osaka Seiki Kosaku  
 Diámetro de la hélice: 25 µm  
 Constitución de la hélice: de descarga total  
 L/D: 18  
 Velocidad de la hélice: 30 rpm  
 Velocidad lineal de la periferia de la hélice: 2,36 m/min  
 Temperatura prefijada del cilindro: 220°C  
 Caudal de descarga: aproximadamente 1 kg/h  
 Tiempo de residencia en la extrusora: aproximadamente 9 min  
 Tiempo de residencia en la boquilla: aproximadamente 2 min

## Extrusora 3 [EVOH (B1)]:

Máquina: extrusora de una sola hélice "Labo ME – tipo CO-MXT" fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho Ltd.  
 Diámetro de la hélice: 20 µm  
 Velocidad de la hélice: 18 rpm  
 Temperatura prefijada del cilindro: 220°C  
 Tamaño de la boquilla: 300 mm  
 Velocidad de recogida de la hoja: 4 m/min  
 Temperatura del rodillo de enfriamiento: 50°C

Se midió con un Autograph (velocidad de tracción = 250 m/min; a 20°C y 65% de humedad relativa) la fuerza de despegado de tipo T en la interfaz entre la capa de la composición de resina adhesiva (A) y la capa de EVOH (B1) de la hoja resultante de varias capas, inmediatamente después de la fabricación de la hoja. El valor obtenido se definió como fuerza de adherencia entre las capas. Esta fuerza de adherencia entre las capas fue 1.650 g/15 mm. Además, se observó la estructura de la capa de la composición de resina adhesiva (A) cortando la hoja de varias capas a lo largo de la dirección perpendicular a la dirección de extrusión y fotografiando la sección transversal de la capa de la composición de resina adhesiva (A) con un aumento de 30.000 usando un microscopio electrónico de transmisión. En la capa de la composición de resina adhesiva (A) las partículas de SEBS (X-1) estaban dispersas en una matriz de LLDPE. La medición del diámetro medio de partículas de la resina termoplástica (a1) por el método antes descrito reveló que el tamaño medio de partículas era 0,2 µm.

## Ejemplo 2

Se obtuvo una estructura de varias capas de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó el SEBS (X-2) obtenido en el ejemplo de síntesis 2 en lugar del SEBS (X-1) del ejemplo 1. Los resultados evaluados de la misma manera que en el ejemplo 1 se indican en la tabla 1.

## Ejemplo 3

5 En el ejemplo 1, se incrementó 1,6 veces (48 rpm) la velocidad de rotación de la extrusora 2 a la que se introdujo la composición de resina adhesiva (A) y se ajustó la velocidad lineal de la periferia de la hélice a 3,77 m/min. En este ejemplo, se incrementó también 1,6 veces las velocidades de rotación de las extrusoras 1 y 2 y también se incrementó 1,6 veces la velocidad de recogida de la hoja. Se obtuvo una hoja de varias capas que tenía el mismo espesor que la del ejemplo 1, de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto en esos puntos. Los resultados evaluados de la misma manera que en el ejemplo 1 se indican en la tabla 1.

## 10 Ejemplo 4

15 Se obtuvo una hoja de varias capas de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó polietileno de baja densidad (LDPE) producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation, "Suntec L2340" [velocidad de flujo en estado fundido = 3,8 g/10 min (medida a 190°C, bajo una carga de 2.160 g); densidad = 0,923 g/cm<sup>3</sup>] en lugar del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que se mezcló en seco en el ejemplo 1. Los resultados evaluados de la misma manera que en el ejemplo 1 se indican en la tabla 1.

## Ejemplo 5

20 Se obtuvo una hoja de varias capas de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó la resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVAc) "EV360" fabricada por DuPont-Mitsui Polychemicals Co. Ltd. [velocidad de flujo en estado fundido = 2,0 g/10 min (medida a 190°C, bajo una carga de 2.160 g); densidad = 0,950 g/cm<sup>3</sup>] en lugar del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que se mezcló en seco en el ejemplo 1. Los resultados evaluados de la misma manera que en el ejemplo 1 se indican en la tabla 1.

## 25 Ejemplo 6

30 Se obtuvo una hoja de varias capas de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó polipropileno (PP) "EG7F" fabricado por Japan Polypropylene Corporation [velocidad de flujo en estado fundido = 2,0 g/10 min (medida a 190°C, bajo una carga de 2.160 g); densidad = 0,950 g/cm<sup>3</sup>] en lugar del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que se dispuso como capa exterior de la hoja de varias capas en el ejemplo 1. Los resultados evaluados de la misma manera que en el ejemplo 1 se indican en la tabla 1.

## 35 Ejemplo 7

Se obtuvo una hoja de varias capas de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se cambió la relación ponderal de mezclado de SEBS (X-1) a polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) del ejemplo 1 a 2/98. Los resultados evaluados de la misma manera que en el ejemplo 1 se indican en la tabla 1.

## 40 Ejemplo comparativo 1

45 Se obtuvo una hoja de varias capas de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se introdujeron gránulos de una composición de resina obtenidos amasando en estado fundido en una extrusora de doble hélice antes de introducir la mezcla de los gránulos en la extrusora 2 en el ejemplo 1. Los resultados evaluados de la misma manera que en el ejemplo 1 se indican en la tabla 1. La construcción y condiciones operativas de la extrusora de doble hélice usada para el amasado en estado fundido son las siguientes:

50 Extrusora de doble hélice giratoria Labo Plastomil (fabricada por Toyo Seiki-sho Co. Ltd.)  
 Construcción de la hélice: doble hélice giratoria  
 Diámetro de la hélice: 25 mm  
 L/D: 25  
 Temperatura prefijada del cilindro: 220°C  
 Velocidad de la hélice: 150 rpm  
 Velocidad lineal de la periferia de la hélice: 11,78 m/min  
 55 Caudal de alimentación de la resina: 5 kg/h  
 Tiempo de residencia: 2 minutos

## Ejemplo comparativo 2

60 Se obtuvo una hoja de varias capas de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se cambió la relación ponderal de mezclado de SEBS (X-1) a polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) a 0,5/99,5. Los resultados evaluados de la misma manera que en el ejemplo 1 se indican en la tabla 1.

## Ejemplo comparativo 3

En el ejemplo 1, se incrementó 3,73 veces (112 rpm) la velocidad de rotación de la extrusora 2 a la que se alimentó la composición de resina adhesiva (A) y se ajustó la velocidad lineal de la periferia de la hélice a 6,80 m/min. En este ejemplo comparativo, se incrementó 1,87 veces la velocidad de rotación de la extrusora 1 y se incrementó 3,73 veces la velocidad de rotación de la extrusora 2. Se incrementó 3,73 veces la velocidad de recogida de la hoja. Se produjo una hoja de varias capas de 3 componentes y 5 capas de HDPE/composición de resina adhesiva (A)/EVOH/composición de resina adhesiva (A)/HDPE (espesor de las capas: 25/19/10/10/25  $\mu\text{m}$ ) mediante moldeo por coextrusión de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto en esos puntos. Se evaluó la hoja resultante de varias capas de la misma manera que en el ejemplo 1 y los resultados se indican en la tabla 1.

## Ejemplo comparativo 4

En el ejemplo 1, se disminuyó 0,33 veces (10 rpm) la velocidad de rotación de la extrusora 2 a la que se alimentó la composición de resina adhesiva (A) y se ajustó la velocidad lineal de la periferia de la hélice a 0,79 m/min. En este ejemplo comparativo, se disminuyó también 0,33 veces la velocidad de rotación de las extrusoras 1 y 2 se disminuyó también 0,33 veces la velocidad de recogida de la hoja. Se obtuvo una hoja de varias capas que tenía el mismo espesor que la del ejemplo 1, de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto en esos puntos. Los resultados evaluados de la misma manera que en el ejemplo se indican en la tabla 1.

## Ejemplo comparativo 5

Se obtuvo una hoja de varias capas de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1 excepto que se usó polietileno de baja densidad (LDPE) "Suntec L2340" [velocidad de flujo en estado fundido = 3,8 g/10 min (medida a 190°C, bajo una carga de 2.160 g); densidad = 0,923 g/cm<sup>3</sup>] producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation en lugar del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que se amasó en seco en el ejemplo comparativo 1. Los resultados evaluados de la misma manera que en el ejemplo 1 se indican en la tabla 1.

## Ejemplo comparativo 6

Se obtuvo una hoja de varias capas de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1 excepto que se usó resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVAc) "EV360" [velocidad de flujo en estado fundido = 2,0 g/10 min (medida a 190°C, bajo una carga de 2.160 g); densidad = 0,950 g/cm<sup>3</sup>] producido por DuPont-Mitsui Polychemicals Co. Ltd., en lugar del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que se amasó en seco en el ejemplo comparativo 1. Los resultados evaluados de la misma manera que en el ejemplo 1 se indican en la tabla 1.

## Ejemplo comparativo 7

Se obtuvo una hoja de varias capas de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1 excepto que se usó polipropileno (PP) "EG7F" [velocidad de flujo en estado fundido = 1,3 g/10 min (medida a 190°C, bajo una carga de 2.160 g)] producido por Japan Polypropylene Corporation., en lugar del polietileno lineal de baja densidad que se dispuso como capa exterior de la hoja de varias capas en el ejemplo comparativo 1. Los resultados evaluados de la misma manera que en el ejemplo 1 se indican en la tabla 1.

## Ejemplo 8

Se mezclaron en seco gránulos de SEBS (X-1) obtenidos en el ejemplo de síntesis 1 y gránulos de polietileno de baja densidad (LDPE) "MIRASON 102" producidos por Mitsui Chemicals Inc. [velocidad de flujo en estado fundido = 0,35 g/10 min (medida a 190°C, bajo una carga de 2.160 g); densidad = 0,919 g/cm<sup>3</sup>], en una relación ponderal de 10/90 usando un tambor giratorio, dando una mezcla de ambos tipos de gránulos.

Se produjo por soplado directo una botella de 3 componentes y 5 capas de LDPE/composición de resina adhesiva (A)/EVOH/composición de resina adhesiva (A)/LDPE (espesor medio de la parte central de la botella = 340/40/40/40/340  $\mu\text{m}$ ) usando como materiales de partida el polietileno de baja densidad (LDPE) "MIRASON 102" producido por Mitsui Chemicals Inc. [velocidad de flujo en estado fundido = 0,35 g/10 min (medida a 190°C, bajo una carga de 2.160 g)], la mezcla de gránulos antes mencionada y EVOH "F171B" (contenido de etileno = 32% en moles) producido por Kuraray Co. Ltd., usando una máquina de moldeo por soplado de 4 componentes y 7 capas "TB-ST-6P" fabricada por Suzuki Tekkosho Co. La temperatura de la extrusora del LDPE fue 220°C. La temperatura de la extrusora de la composición de resina adhesiva (A) fue 210°C. La temperatura de la extrusora del EVOH fue 210°C. La temperatura de la resina en la boquilla fue 220°C. La temperatura de la boquilla fue 40°C. El diámetro medio de partículas medido de la misma manera que en el ejemplo fue 0,5  $\mu\text{m}$ . La botella de soplado directo resultante se llenó de agua y después se cerró herméticamente a presión normal. Manteniendo la botella en posición horizontal, se dejó caer libremente desde una altura de 50 cm sobre un palo de 20 cm de longitud con un borde en ángulo de 90° de modo que el borde golpeará el centro del cuerpo de la botella. Sin embargo, no se generó desestratificación entre capas y se confirmó que se pudo obtener un comportamiento que cumplía con los requisitos requeridos.

## ES 2 389 774 T3

La constitución y condiciones operativas de las extrusoras usadas para el moldeo son las siguientes:

Máquina: máquina de moldeo por soplado directo de 4 componentes y 7 capas, fabricada por Suzuki Tekkosho Co.

5

Extrusora 1 de una sola hélice (HDPE):

10

Diámetro de la hélice: 45  $\mu$ m  
Velocidad de la hélice: 20 rpm  
Velocidad lineal de la periferia de la hélice: 2,36 m/min  
Temperatura prefijada del cilindro: 200°C

Extrusora 2 de una sola hélice (HDPE):

15

Diámetro de la hélice: 40  $\mu$ m  
Velocidad de la hélice: 17 rpm  
Temperatura prefijada del cilindro: 200°C

Extrusora 3 de una sola hélice [composición resina adhesiva (A)]:

20

Diámetro de la hélice: 35 mm  
Constitución de la hélice: de descarga total  
L/D: 23  
Velocidad de la hélice: 11 rpm  
Temperatura prefijada del cilindro: 200°C  
Caudal de descarga: aproximadamente 0,7 kg/h  
Tiempo de residencia en la extrusora: aproximadamente 10 min

25

Extrusora 4 de una sola hélice (EVOH):

30

Diámetro de la hélice: 35 mm  
Velocidad de la hélice: 5,3 rpm  
Temperatura prefijada del cilindro: 210°C

Tabla 1

	Composición de resina adhesiva (A)				Método de mezclado	Velocidad lineal de la hélice de la hélice (m/min)	Constitución de las capas <sup>(2)</sup>	Diámetro medio de partículas (µm)	Fuerza de adherencia entre las capas (g/15 mm)
	Resina termoplástica (a1)		Polioléfina (a2)						
	Tipo	MFR (g/10 min)	Tipo	MFR (g/10 min)					
Ejemplo 1	SEBS	1,6	LLDPE	2,1	En seco	2,36	A	0,2	1.650
Ejemplo 2	SEBS	0,6	LLDPE	2,1	En seco	2,36	A	0,4	1.400
Ejemplo 3	SEBS	1,6	LLDPE	2,1	En seco	3,77	A	0,2	1.600
Ejemplo 4	SEBS	1,6	LDPE	3,8	En seco	2,36	A	0,2	1.480
Ejemplo 5	SEBS	1,6	EVAc	2	En seco	2,36	A	0,25	1.700
Ejemplo 6	SEBS	1,6	LLDPE	2,1	En seco	2,36	C	0,2	1.620
Ejemplo 7	SEBS	1,6	LLDPE	2,1	En seco	2,36	A	0,2	1.530
Ej. comp. 1	SEBS	1,6	LLDPE	2,1	En estado fundido	11,78/2,36 <sup>(1)</sup>	A	0,06	1.200
Ej. comp. 2	SEBS	1,6	LLDPE	2,1	En seco	2,36	A	0,1	100
Ej. comp. 3	SEBS	1,6	LLDPE	2,1	En seco	8,8	B	0,05	900
Ej. comp. 4	SEBS	1,6	LLDPE	2,1	En seco	0,79	A	1,4	850
Ej. comp. 5	SEBS	1,6	LDPE	3,8	En estado fundido	11,78/2,36 <sup>(1)</sup>	A	0,05	1.050
Ej. comp. 6	SEBS	1,6	EVAc	2	En estado fundido	11,78/2,36 <sup>(1)</sup>	A	0,04	1.020
Ej. comp. 7	SEBS	1,6	LLDPE	2,1	En estado fundido	11,78/2,36 <sup>(1)</sup>	C	0,05	1.130

MFR: velocidad de flujo en estado fundido (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g)

(1) velocidad lineal periférica en la producción de gránulos / velocidad lineal periférica en el moldeo

(2) A : HDPE/composición de resina adhesiva (A)/EVOH/composición de resina adhesiva (A)/HDPE = 50/10/10/10/50 µm

B : HDPE/composición de resina adhesiva (A)/EVOH/composición de resina adhesiva (A)/HDPE = 25/10/10/10/25 µm

C : PP/composición de resina adhesiva (A)/EVOH/composición de resina adhesiva (A)/PP = 50/10/10/10/50 µm

5 Como es evidente por la tabla 1, en los ejemplos 1 a 7 en los que el diámetro medio de partículas de la resina termoplástica (a1) está en el intervalo de 0,1 a 1,2  $\mu\text{m}$  se obtienen fuerzas satisfactorias de adherencia entre las capas. Por el contrario, en los ejemplos comparativos 1, 5, 6 y 7 en los que se produjeron gránulos de la composición de resina adhesiva (A) amasando primero en estado fundido en una extrusora de doble hélice y realizando después el moldeo, el diámetro medio de partículas fue menor que 0,1  $\mu\text{m}$ , originando fuerzas muy inferiores de adherencia entre las capas. También en el ejemplo comparativo 3 en el que la velocidad lineal de la periferia de la hélice de la extrusora es alta, el diámetro medio de partículas fue menor que 0,1  $\mu\text{m}$ , originando una fuerza muy inferior de adherencia entre las capas. Por otro lado, en el ejemplo comparativo 4 en el que la velocidad lineal de la periferia de la hélice de la extrusora es baja, el diámetro medio de partículas fue mayor que 1,2  $\mu\text{m}$ , originando también una fuerza muy inferior de adherencia entre las capas. Esto es, la fuerza de adherencia entre las capas disminuye mucho en los casos en los que el diámetro medio de partículas de la resina termoplástica (a1) es excesivamente grande o excesivamente pequeño y, por lo tanto, es evidente que la fuerza de adherencia entre las capas resulta satisfactoria cuando la resina termoplástica (a1) tiene un diámetro medio de partículas específico. En el ejemplo 7 en el que la relación ponderal de mezclado (a1/a2) de resina termoplástica (a1) a poliolefina (a2) es 2/98, la fuerza de adherencia entre las capas es 1.530 g/15 mm, ligeramente menor que la fuerza de adherencia entre las capas (1.650 g/15 mm) del ejemplo 1 en el que la relación ponderal de mezclado (a1/a2) es 4/96. Por el contrario, en el ejemplo comparativo 2 en el que la relación ponderal de mezclado (a1/a2) es 0,5/99,5, la fuerza de adherencia entre las capas es sólo 100 g/15 mm, que demuestra que la fuerza de adherencia entre las capas ha disminuido mucho. Por lo tanto, se demuestra que la fuerza de adherencia entre las capas cambia mucho entre una relación ponderal de mezclado (a1/a2) de 0,5/99,5 y la de 2/98 y que la fuerza de adherencia entre las capas se incrementa mezclando sólo una cantidad pequeña de la resina termoplástica (a1).

10

15

20

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una estructura de varias capas que comprende una capa de una composición de resina adhesiva (A) y una capa de otra resina, en la que la composición de resina adhesiva (A) comprende una resina termoplástica (a1) que contiene grupos funcionales de por lo menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en un grupo ácido borónico y grupos que contienen boro capaces de convertirse en un grupo ácido borónico en presencia de agua, siendo la cantidad de los grupos funcionales de 150 a 1.500 microequivalentes por gramo de resina termoplástica (a1), y una poliolefina (a2) que no contiene los grupos funcionales, la relación ponderal de mezclado (a1/a2) de resina termoplástica (a1) a poliolefina (a2) es 1/99 a 15/85 y las partículas de la resina termoplástica (a1) están dispersas con un diámetro medio de partículas de 0,1 a 1,2  $\mu\text{m}$  en una matriz de la poliolefina (a2).
- 10 2. La estructura de varias capas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la velocidad de flujo en estado fundido (a 190°C, bajo una carga de 1.260 g) de la resina termoplástica (a1) es de 0,7 a 4 g/10 min.
- 15 3. La estructura de varias capas de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que la velocidad de flujo en estado fundido (a 190°C, bajo una carga de 1.260 g) de la poliolefina (a2) es de 0,1 a 10 g/10 min.
- 20 4. La estructura de varias capas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la resina (B) es un copolímero de etileno-alcohol vinílico (B1).
- 25 5. La estructura de varias capas de acuerdo con la reivindicación 4, en la que una capa del copolímero de etileno-alcohol vinílico (B1) y una capa de la poliolefina (B2) están estratificadas mediante la capa de la composición de resina adhesiva (A).
- 30 6. Un método para producir la estructura de varias capas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende proporcionar una máquina de moldeo por coextrusión equipada con una pluralidad de extrusoras, alimentar a una extrusora gránulos de la resina termoplástica (a1) y gránulos de la poliolefina (a2), alimentar a otra extrusora gránulos de la resina (B) y realizar el moldeo por coextrusión.
- 35 7. El método para producir una estructura de varias capas de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los gránulos de la resina termoplástica (a1) y los gránulos de la poliolefina (a2) se mezclan primero en seco y después se alimentan a la extrusora.
- 40 8. El método para producir una estructura de varias capas de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, en el que la extrusora a la que se alimentan los gránulos de la resina termoplástica (a1) y los gránulos de la poliolefina (a2) es una extrusora de una sola hélice.
- 45 9. El método para producir una estructura de varias capas de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la velocidad lineal de la periferia de la hélice en la extrusora de una sola hélice es de 0,8 a 8 m/min.
- 50 10. La estructura de varias capas de acuerdo con la reivindicación 4, en la que la estructura de varias capas tiene las constituciones indicadas a continuación, en las que B2 representa una resina termoplástica hidrófoba tipificada por una poliolefina y Reg representa una capa de resina que contiene recortes de una estructura de varias capas;
- 55 constituciones de la estructura de varias capas:
- 2 capas: A/B1
  - 3 capas: B1/A/B2
  - 4 capas: B1/A/Reg/B2
  - 5 capas: B2/A/B1/A/B2; B2/A/B1/A/Reg; B1/A/B2/Reg/B2
  - 6 capas: B2/Reg/A/B1/A/B2
  - 7 capas: B2/Reg/A/B1/A/Reg/B2
11. Uso de la composición de resina (A) definida en la reivindicación 1 como adhesivo en una estructura de varias capas.