

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 475**

51 Int. Cl.:

C08L 75/04 (2006.01)
C08L 75/06 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2010 E 10758659 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 2415837**

54 Título: **Composición de resina y estructura multicapa**

30 Prioridad:

30.03.2009 JP 2009081102

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

07.04.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ISOYAMA, KOUTA;
OSHITA, TATSUYA;
SAITOU, HIDEKAZU y
ONO, HIROYUKI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 453 475 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina y estructura multicapa

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de resina que contiene poliuretanos termoplásticos y un copolímero de etileno-alcohol vinílico. Se refiere también a un método de producción de una composición de resina de la misma. Además, se refiere a una estructura multicapa que incluye una capa de la composición de resina de la misma.

Antecedentes de la técnica

10 Los poliuretanos termoplásticos (a los que puede hacerse referencia de aquí en adelante como TPU) se usan en un amplio intervalo de campos debido a sus excelentes propiedades de resistencia, flexibilidad y recuperación elástica, resistencia a la abrasión y similares. Por ejemplo, los artículos conformados tales como una película, una lámina, una cinta, una manguera y un tubo, producidos mediante moldeo por extrusión, y los artículos conformados en una variedad de formas obtenidos mediante moldeo por inyección tienen aplicaciones crecientes debido a sus excelentes propiedades. Sin embargo, puesto que la propiedad de barrera de gas de un TPU no es buena, en general se usa
15 una estructura multicapa que incluye una capa de TPU y una capa de resina de barrera de gas para aplicaciones en que se requiere la propiedad de barrera de gas. Como esta capa de resina de barrera de gas, se propone usar un copolímero de etileno-alcohol vinílico (al que puede hacerse referencia de aquí en adelante, como EVOH) (por ejemplo, documentos de patente 1 a 3).

20 Cuando se produce una estructura multicapa que tiene una capa de EVOH y una capa de TPU, es inevitable generar residuos, tales como bordes de la película multicapa producida por moldeo por coextrusión, subproductos de fragmentos cortados cuando se produce por moldeo por coextrusión-soplado y adicionalmente las pérdidas debidas a una mala conformación. En consecuencia, se desea intentar reutilizarlos desde la perspectiva de reducción de los costes de producción y ahorro de recursos. Sin embargo, las composiciones de resina obtenidas mediante amasado en estado fundido de residuos de una estructura multicapa que tiene una capa de TPU y una capa de EVOH tienen
25 a menudo una mala conformabilidad, lo que dificulta el uso de residuos, y hay demanda para mejorar este punto.

La reutilización de residuos de una estructura multicapa que tiene una capa de EVOH se ha revisado de diversas formas anteriormente. Por ejemplo, en los documentos de patente 4 a 6, se describen métodos de reutilización de residuos de una estructura multicapa que tiene una capa de EVOH y una capa de resina hidrófoba, tal como poliolefina. Sin embargo, no se describe un método de reutilización de residuos de una estructura multicapa que
30 tiene una capa de EVOH y una capa de TPU

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de patente 1: JP 58-22163A

Documento de patente 2: JP 2-258341A

35 Documento de patente 3: JP 3-5143A

Documento de patente 4: JP 7-195635A

Documento de patente 5: JP 11-140244A

Documento de patente 6: JP 2000- 248073A

Sumario de la invención**40 Problemas para resolver por la invención**

La presente invención se realiza para resolver los problemas anteriormente mencionados, y es un objeto de la misma proporcionar una composición de resina que contiene TPU y EVOH y que tiene una buena conformabilidad en estado fundido. Es también un objeto proporcionar un método preferido de producción de una composición de resina de la misma. Además, es un objeto proporcionar una estructura multicapa que incluye una capa de
45 composición de resina de la misma.

Medios para resolver los problemas

Los problemas anteriormente mencionados se resuelven proporcionando una composición que comprende: un poliuretano termoplástico (A), un poliuretano termoplástico (B) y un copolímero de etileno-alcohol vinílico (C), en la que

5 el poliuretano termoplástico (A) es un poliuretano termoplástico obtenido haciendo reaccionar un poliisocianato, un poliol de alto peso molecular y un extensor de cadena, y es un poliuretano termoplástico en el que el poliol de alto peso molecular incluye un poliesterpoliol o polieterpoliol que tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 8.000 y el extensor de cadena incluye un poliol de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 300 o menos, y también que satisface la siguiente expresión (1)

$$1,02 \leq \text{Pla} / (\text{POHa} + \text{CLa}) \leq 1,12 \quad (1)$$

Pla: contenido (en moles) de grupos isocianato en el poliisocianato,

POHa: contenido (en moles) de grupos hidroxilo en el poliol de alto peso molecular, y

CLa: contenido (en moles) de grupos hidroxilo en el extensor de cadena;

10 el poliuretano termoplástico (B) es un poliuretano termoplástico obtenido haciendo reaccionar un poliisocianato, un poliol de alto peso molecular y un extensor de cadena, y es un poliuretano termoplástico en el que el poliol de alto peso molecular incluye poliesterpoliol o polieterpoliol que tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 8.000 y el extensor de cadena incluye un poliol de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 300 o menos, y que también satisface la siguiente expresión (2)

15
$$\text{Plb}/(\text{POHb} + \text{CLb}) < 1,02 \quad (2)$$

Plb: contenido (en moles) de grupos isocianato en el poliisocianato

POHb: contenido (en moles) de grupos hidroxilo en el poliol de alto peso molecular,

CLb: contenido (en moles) de grupos hidroxilo en el extensor de cadena;

20 el copolímero de etileno-alcohol vinílico (C) es un copolímero de etileno-alcohol vinílico que tiene un contenido de etileno de 20 a 60 % en moles y un grado de saponificación de 90 % en moles o más, y

el poliuretano termoplástico (B) y el copolímero de etileno-alcohol vinílico (C) tienen una relación másica (B/C) de 70/30 a 99/1 y el contenido de poliuretano termoplástico (A), basado en 100 partes en masa del total de poliuretano termoplástico total (B) y copolímero de etileno-alcohol vinílico (C), es de 1 a 30 partes en masa. En este momento, se prefiere que el poliuretano termoplástico (B) tenga una dureza de JIS A de 80 a 95.

25 Los problemas anteriormente mencionados se resuelven también proporcionando un método de producción de la composición de resina anteriormente mencionada, que comprende amasar en estado fundido combinando el poliuretano termoplástico (A) con residuos obtenidos de una estructura multicapa que incluye al menos una capa de poliuretano termoplástico (B) y al menos una capa de copolímero de etileno-alcohol vinílico (C).

30 Además, los problemas anteriormente mencionados se resuelven también proporcionando una estructura multicapa que comprende: al menos una capa de la composición de resina anteriormente mencionada, al menos una capa del poliuretano termoplástico (B) y al menos una capa del copolímero de etileno-alcohol vinílico (C).

Efectos de la invención

35 Una composición de resina de la presente invención tiene una buena conformabilidad en estado fundido. La composición de resina puede producirse mediante amasado en estado fundido usando residuos obtenidos de una estructura multicapa que tiene capas de TPU y una capa de EVOH, de modo que se prefiere desde la perspectiva de reducción de costes de producción y ahorro de recursos. Además, la estructura multicapa que incluye una capa de composición de resina de la presente invención tiene una buena apariencia.

Modo para llevar a cabo la invención

Una composición de resina de la presente invención contiene un TPU (A), un TPU (B) y un EVOH (C).

40 El TPU (A) es un TPU obtenido haciendo reaccionar un poliisocianato, un poliol de alto peso molecular y un extensor de cadena, y es un TPU en que el poliol de alto peso molecular incluye poliesterpoliol o polieterpoliol que tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 8.000 y el extensor de cadena incluye un poliol de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 300 o menos, y que satisface también la siguiente expresión (1)

$$1,02 \leq \text{Pla}/(\text{POHa} + \text{CLa}) \leq 1,12 \quad (1)$$

45 Pla: contenido (en moles) de grupos isocianato en el poliisocianato,

POHa: contenido (en moles) de grupos hidroxilo en el poliol de alto peso molecular, y

CLa: contenido (en moles) de grupos hidroxilo en el extensor de cadena.

El TPU (B) es un TPU obtenido haciendo reaccionar un poliisocianato, un polioli de alto peso molecular y un extensor de cadena, y es un TPU en que el polioli de alto peso molecular incluye un poliesterpolioli o polieterpolioli que tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 8.000 y el extensor de cadena incluye un polioli de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 300 o menos, y que satisface también la siguiente expresión (2)

$$5 \quad \text{Plb}/(\text{POHb} + \text{CLb}) < 1,02 \quad (2)$$

Plb: contenido (en moles) de grupos isocianato en el poliisocianato

POHb: contenido (en moles) de grupos hidroxilo en el polioli de alto peso molecular

CLb: contenido (en moles) de grupos hidroxilo en el extensor de cadena.

10 Como poliisocianatos usados para sintetizar TPU (A) y TPU (B), pueden usarse diversos poliisocianatos que se usan en general para producir un TPU. Se usa habitualmente un diisocianato como poliisocianato, mientras que se permite usar en combinación una pequeña cantidad de un compuesto que tiene tres o más grupos isocianato, tal como un triisocianato, a condición de que no afecte contrariamente a la termoplaticidad. Dicho diisocianato puede incluir, por ejemplo, diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de tolieno, diisocianato de fenileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 3,3'-dicloro-4,4'-difenilmetano y diisocianato de toluileno; y diisocianatos alifáticos o alicíclicos tales como diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano y diisocianato de xilileno hidrogenado. Puede usarse un tipo de estos poliisocianatos individualmente, o pueden usarse dos o más tipos en combinación. Entre ellos, se prefiere usar diisocianato de 4,4'-difenilmetano.

20 Los polioli de alto peso molecular usados para sintetizar TPU (A) y TPU (B) son poliesterpolioli o polieterpolioli que tienen un peso molecular medio numérico de 500 a 8.000. Puede usarse un tipo de estos polioli de alto peso molecular individualmente, o pueden usarse también dos o más tipos como mezcla.

25 Entre los polioli de alto peso molecular, se prefiere usar poliesterpolioli. El poliesterpolioli puede producirse, por ejemplo, mediante una reacción de esterificación directa o transesterificación de un derivado formador de éster, tal como un ácido dicarboxílico, un éster del mismo o un anhídrido del mismo, y un polioli de bajo peso molecular de acuerdo con un método convencional o mediante polimerización con apertura de anillo de lactona.

30 Como ácido dicarboxílico constituyente del poliesterpolioli, pueden usarse aquellos usados en general en la producción de poliéster, y los ejemplos específicos de los mismos pueden incluir ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen un número de carbonos de 4 a 12, tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanoico, ácido metilsuccínico, ácido 2-metilglutárico, ácido 3-metilglutárico, ácido trimetiledípico, ácido 2-metiloctanodioico, ácido 3,8-dimetildecanodioico y ácido 3,7-dimetildecanodioico; ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido ciclohexanodicarboxílico y ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico y ácido naftalenodicarboxílico. Puede usarse un tipo de estos ácidos dicarboxílicos individualmente, o pueden usarse también dos o más tipos como mezcla. Entre ellos, se prefiere usar un ácido dicarboxílico alifático que tiene un número de carbonos de 6 a 12, y es más preferido usar ácido adípico, ácido azelaico o ácido sebáico.

40 Como polioli de bajo peso molecular constituyente del poliesterpolioli, pueden usarse dioles usados generalmente en la producción de poliéster. Los ejemplos específicos de los mismos pueden incluir dioles alifáticos que tienen un número de carbonos de 2 a 15, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol, 2,7-dimetil-1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 2-metil-1,9-nonanodiol, 2,8-dimetil-1,9-nonadiol, 1,10-decanodiol y 2,2-dietil-1,3-propanodiol; dioles alicíclicos tales como 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, ciclooctanodimetanol y dimetilciclooctanodimetanol; y alcoholes dihidroxílicos aromáticos tales como 1,4-bis(β-hidroxi)etoxi)benceno. Puede usarse un tipo de estos polioli de bajo peso molecular individualmente o pueden usarse también dos o más tipos como mezcla. Entre ellos, se prefiere usar un diol alifático que tiene un número de carbonos de 2 a 6, y es más preferido usar 1,4-butanodiol o 3-metil-1,5-pentanodiol. Además, junto con el diol o dioles anteriormente mencionados, puede usarse en combinación una pequeña cantidad de un polioli de bajo peso molecular trifuncional o de funcionalidad superior. Dicho polioli de bajo peso molecular trifuncional o de funcionalidad superior puede incluir, por ejemplo, trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerina y 1,2,6-hexanotriol.

50 La lactona usada en el caso de producir el poliesterpolioli mediante polimerización con apertura de anillo de lactona, puede incluir ε-caprolactona y β-metil-δ-valerolactona.

El polieterpolioli puede incluir, por ejemplo, polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilenglicol y polimetiltetrametilenglicol. Puede usarse un tipo de estos polieterpolioli individualmente, o pueden usarse también dos o más tipos como mezcla. Entre ellos, se prefiere usar politetrametilenglicol.

55 Puesto que los polioli de alto peso molecular tienen un peso molecular medio numérico dentro del intervalo de 500 a 8.000, se obtienen TPU que son mejores en rendimiento mecánico y conformabilidad. El peso molecular medio

numérico es preferiblemente no menor de 700 y no mayor de 5.000. Cada uno de los pesos moleculares medios numéricos de un poliol de alto peso molecular es en este contexto un peso molecular medio numérico calculado basándose en el índice de hidroxilo medido de acuerdo con la norma JIS K1577.

5 Los extensores de cadena usados para sintetizar TPU (A) y TPU (B) son polioles de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de 300 o menos y son habitualmente dioles. Por ejemplo, pueden incluir etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis(β-hidroxietoxi)benceno, 1,4-ciclohexanodiol, tereftalato de bis(β-hidroxietilo) y xililenglicol. Puede usarse un tipo de estos polioles de bajo peso molecular individualmente, o pueden usarse dos o más tipos como mezcla. Entre ellos, se prefiere usar un diol alifático con un número de carbonos de 2 a 10, y es más preferido usar 1,4-butanodiol.

10 Como método de producción de TPU (A) y TPU (B), es posible producir usando el poliol de alto peso molecular, el poliisocianato y el extensor de cadena mencionados anteriormente y utilizando una técnica de reacción de uretanización conocida. En este momento, es posible producir mediante un método de prepolimerización o un método de una etapa. Se prefiere la polimerización en estado fundido sustancialmente en ausencia de disolvente, y en particular la polimerización continua en estado fundido usando una extrusora de husillo multieje.

15 En la presente invención, es importante que el TPU satisfaga la siguiente expresión (1)

$$1,02 \leq \text{Pla}/(\text{POHa} + \text{CLa}) \leq 1,12 \quad (1)$$

Pla: contenido (en moles) de grupos isocianato en el poliisocianato,

POHa: contenido (en moles) de grupos hidroxilo en el poliol de alto peso molecular, y

20 CLa: contenido (en moles) de grupo hidroxilo en el extensor de cadena, y que el TPU (B) satisfaga la siguiente expresión (2)

$$\text{Plb}/(\text{POHb} + \text{CLb}) < 1,02 \quad (2)$$

Plb: contenido (en moles) de grupos isocianato en el poliisocianato

POHb: contenido (en moles) de grupos hidroxilo en el poliol de alto peso molecular

CLb: contenido (en moles) de grupos hidroxilo en el extensor de cadena.

25 Aunque la relación de $[\text{Pla}/(\text{POHa} + \text{CLa})]$ en un TPU genérico usado para moldeo en estado fundido es a menudo menor de 1,02 en los casos habituales, la conformabilidad en estado fundido de una composición de resina que incluye dicho TPU y un EVOH no ha sido siempre buena. Por ejemplo, en dicho caso de formación de una película usando la composición de resina, ha habido tendencia a generar orificios, rugosidad superficial de película y similares, y no se han obtenido fácilmente artículos conformados con una buena apariencia. Este punto ha sido un
30 problema particular en dicho caso de moldeo en estado fundido mediante reutilización de residuos de una estructura multicapa que tiene una capa de TPU y una capa de EVOH. A este respecto, los presentes inventores han encontrado que la conformabilidad en estado fundido de una composición de resina que contienen un EVOH mejora usando un TPU con una relación de $[\text{Pla}/(\text{POHa} + \text{CLa})]$ de 1,02 o más en combinación además con un TPU con una relación de $[\text{Plb}/(\text{POHb} + \text{CLb})]$ de menos de 1,02, y por tanto han completado la presente invención. Aunque el
35 mecanismo no está completamente claro, se tiene en consideración debido a que se suprime eficazmente la reducción del peso molecular del TPU derivada de la absorción de humedad en el momento de moldeo en estado fundido al combinar el TPU que tiene una alta relación de isocianato.

El TPU (A) satisface la siguiente expresión (1)

$$1,02 \leq \text{Pla}/(\text{POHa} + \text{CLa}) \leq 1,12 \quad (1)$$

40 En el caso de que la relación de $[\text{Pla}/(\text{POHa} + \text{CLa})]$ sea menor de 1,02, incluso añadiendo el TPU (A) a una mezcla que incluye TPU (B) y EVOH (C), el efecto de evitar la reducción de viscosidad en estado fundido de la composición de resina así obtenida es insuficiente. La relación de $[\text{Pla}/(\text{POHa} + \text{CLa})]$ es preferiblemente de 1,03 o más, y más preferiblemente de 1,04 o más. En contraposición, en el caso de que la relación de $[\text{Pla}/(\text{POHa} + \text{CLa})]$ supere 1,12, se vuelve difícil aumentar suficientemente el grado de polimerización del TPU (A), de modo que es difícil sintetizar
45 un TPU (A) que tenga una viscosidad logarítmica preferida. La relación de $[\text{Pla}/(\text{POHa} + \text{CLa})]$ es preferiblemente de 1,10 o menos, y más preferiblemente de 1,08 o menos.

El TPU (B) satisface la siguiente expresión (2)

$$\text{Plb}/(\text{POHb} + \text{CLb}) < 1,02 \quad (2)$$

50 Existe la posibilidad de degradar la estabilidad operativa a largo plazo en el caso de que la relación de $[\text{Pla}/(\text{POHa} + \text{CLa})]$ sea de 1,02 o más, en el caso de que el TPU (B) se obtenga mediante moldeo por extrusión o en el caso en que la composición de resina que contiene el TPU (B) se obtenga mediante moldeo por extrusión. La relación de

[Pla/(POHa + CLa)] es preferiblemente de 1,01 o menos. Habitualmente, la relación de [Pla/(POHa+ CLa)] es de 0,98 o más y es preferiblemente de 0,99 o más.

5 El TPU (B) tiene preferiblemente una dureza de JIS A dentro del intervalo de 80 a 95. En el caso de que la dureza de JIS A sea menor de 80 o mayor de 95, se degradan la resistencia a la fatiga, flexibilidad y similares de la estructura multicapa que tiene las capas de TPU y la capa de EVOH. Es un límite inferior más preferible de la dureza de JIS A 85. Aquí, la dureza de JIS A de un TPU es un valor medio de acuerdo con la norma JIS K7311. Por otro lado, se prefiere que el TPI (A) tenga también una dureza de JIS A comparable con la del TPU (B).

10 El TPU (A) tiene preferiblemente una viscosidad logarítmica de 0,85 dl/g o más cuando se mide a 30 °C usando una disolución obtenida disolviendo el TPU (A) en *N,N*-dimetilformamida para dar una concentración de 0,5 g/dl, más preferiblemente 1,0 dl/g o más, y aún más preferiblemente de 1,1 dl/g o más. En el caso de usar un TPU (A) que tiene una viscosidad logarítmica menor de la mencionada anteriormente, existe la posibilidad de no aplicar suficiente fuerza de cizalladura cuando se amasan en estado fundido TPU (A), TPU (B) y EVOH (C) y de hacer menos activa la reacción de los grupos isocianato contenidos en TPU (A). El TPU (A) tiene habitualmente una viscosidad logarítmica de 1,5 dl/g o menos.

15 Por otro lado, el TPU (B) tiene preferiblemente una viscosidad logarítmica de 0,85 dl/g cuando se mide a 30 °C usando una disolución obtenida disolviendo el TPU (B) en *N,N*-dimetilformamida para dar una concentración de 0,5 g/dl, más preferiblemente de 1,0 dl/g o más, y aún más preferiblemente de 1,1 dl/g o más. Al usar el TPU (A) que tiene la viscosidad logarítmica mencionada anteriormente, se obtienen artículos conformados que tienen menos tensión residual. El TPU (B) tiene habitualmente una viscosidad logarítmica de 1,2 dl/g o menos.

20 El EVOH (C) usado en la presente invención se obtiene saponificando un copolímero de etileno y éter vinílico de ácido graso, tal como acetato de vinilo, usando un catalizador alcalino o similar.

25 El contenido de etileno del EVOH (C) es de 20 a 60 % en moles. Con un contenido de etileno de menos de 20 % en moles, la propiedad de barrera de gas a alta humedad se reduce y la conformabilidad en estado fundido se degrada también. El contenido de etileno es preferiblemente de 25 % en moles o más. En contraposición, con un contenido de etileno de más de 60 % en moles, no se obtiene una propiedad de barrera de gas suficiente. El contenido de etileno es preferiblemente de 50 % en moles o menos, y más preferiblemente de 45 % en moles o menos.

30 El EVOH (C) tiene un grado de saponificación de 90 % en moles o más, preferiblemente de 95 % en moles o más, y más preferiblemente de 98 % en moles o más. Con un grado de saponificación de menos de 90 % en moles, no solo se reduce la propiedad de barrera de gas a alta humedad, sino que también la termoestabilidad del EVOH (C) se degrada y hay tendencia a generar gel y puntos duros en un artículo conformado del mismo.

El contenido de etileno y el grado de saponificación del EVOH (C) pueden obtenerse mediante un método de resonancia magnética nuclear (RMN).

35 En el EVOH (C), a condición de no inhibir el objeto de la presente invención, puede copolimerizarse también una pequeña cantidad de otro monómero. Los ejemplos de monómero copolimerizable pueden incluir α -olefinas tales como propileno, 1-buteno, isobuteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno; ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido itacónico, ácido metacrílico, ácido acrílico y anhídrido maleico, una sal de los mismos, un éster parcial o completo de los mismos, un nitrilo de los mismos, una amida de los mismos y un anhídrido de los mismos; ácidos sulfónicos insaturados o una sal de los mismos; alquiltioles y vinilpirrolidonas. La cantidad de copolimerización es habitualmente de 10 % en moles o menos, y preferiblemente de 5 % en moles o menos.

40 El EVOH (C) puede contener también de 0,0002 a 0,2 % en moles de un compuesto de vinilsilano como componente de copolimerización. En este caso, no solo mejora la adecuación de la viscosidad en estado fundido con la resina de base durante la coextrusión para posibilitar la producción de una película multicapa de coextrusión uniforme, sino que también mejora a veces la dispersabilidad en el caso de combinación con otra resina. En consecuencia, es eficaz desde la perspectiva de mejorar la conformabilidad en estado fundido. Aquí, el compuesto de vinilsilano puede incluir, por ejemplo, viniltrimetoxisilano, viniltriétoxosilano, viniltri(β -metoxietoxi)silano y γ -metacriloxipropilmetoxisilano. Entre todos, se usan preferiblemente viniltrimetoxisilano y viniltriétoxosilano.

50 El EVOH (C) puede contener también un compuesto de boro. En este caso, a veces la viscosidad en estado fundido mejora y la dispersabilidad cuando se mezcla con TPU (A) y TPU (B) mejora, y posibilita también conformar una película multicapa de coextrusión uniforme. El contenido de compuesto de boro es preferiblemente de 20 a 2.000 ppm en términos de elementos de boro, y más preferiblemente de 50 a 1.000 ppm. Aquí, el compuesto de boro puede incluir ácidos bóricos, ésteres de ácido bórico, boratos e hidruros de boro. Específicamente, los ácidos bóricos pueden incluir ácido ortobórico, ácido metabórico y ácido tetrabórico; los ésteres de ácido bórico pueden incluir borato de trietilo y borato de trimetilo, y los boratos pueden incluir una sal de metal alcalino y una sal de metal alcalinotérreo de los diversos ácidos bóricos mencionados anteriormente, y bórax. Entre estos compuestos, se prefieren ácido ortobórico y NaBH_4 .

El EVOH (C) puede contener también una sal de metal alcalino de 5 a 5.000 ppm en términos de elementos de metal alcalino. En este caso, la adhesión intercapa y la compatibilidad mejoran a veces. La sal de metal alcalino está

5 contenida más preferiblemente de 20 a 1.000 ppm en términos de elementos de metal alcalino, e incluso más preferiblemente de 30 a 500 ppm. Aquí, el metal alcalino puede incluir litio, sodio y potasio, y la sal de metal alcalino puede incluir carboxilatos alifáticos, carboxilatos aromáticos, fosfatos y complejos metálicos de metales monovalentes. Por ejemplo, puede incluir acetato de sodio, acetato de potasio, fosfato de sodio, fosfato de litio, estearato de sodio, estearato de potasio y una sal de sodio del ácido etilendiaminotetracético. Entre todos, se prefieren acetato de sodio, acetato de potasio y fosfato de sodio.

10 El EVOH (C) puede contener también un compuesto de fósforo de 2 a 200 ppm en términos de elementos de fósforo, más preferiblemente de 3 a 150 ppm y óptimamente de 5 a 100 ppm. En el caso de que la concentración de fósforo en el EVOH (C) sea menor de 2 ppm o en el caso de que sea mayor de 200 ppm, puede ser el caso de que cause problemas en la conformabilidad en estado fundido y la termoestabilidad. En particular, tienden a generarse a veces problemas de generación de puntos duros de tipo gel y coloración durante el moldeo en estado fundido durante un largo periodo de tiempo. El tipo de compuesto de fósforo combinado con EVOH (C) no está limitado en particular, y es posible usar diversos ácidos tales como ácido fosfórico y ácido fosforoso, sales de los mismos y similares. El fosfato puede estar contenido en cualquier forma de fosfato primario, fosfato secundario o fosfato terciario, y aunque las especies catiónicas del mismo no están tampoco limitadas en particular, se prefieren sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos. Entre todos, se prefiere añadir un compuesto de fósforo en forma de un dihidrogenofosfato de sodio, dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de disodio o hidrogenofosfato de dipotasio.

20 El índice de fluidez (MFR) (210 °C, bajo una carga de 2160 g, basado en la norma ASTM D1238) del EVOH (C) es preferiblemente de 0,1 a 100 g/10 min, y más preferiblemente de 0,5 a 50 g/10 min.

25 En la composición de resina de la presente invención, TPU (B) y EVOH (C) tienen una relación másica (B/C) de 70/30 a 99/1. En el caso de que la relación másica (B/C) sea menor de 70/30, TPU (B) y EVOH (C) tienden a reticularse y se degrada la conformabilidad en estado fundido de la composición de resina de los mismos. La relación másica (B/C) es preferiblemente de 75/25 o más, y más preferiblemente de 80/20 o más. Por otro lado, en el caso de que la relación másica (B/C) supere 99/1, es menos probable que surja el problema de degradación de la conformabilidad en estado fundido incluso sin combinar el TPU (A), y por tanto hay poca ventaja en emplear la composición de resina de la presente invención. La relación másica (B/C) es preferiblemente de 98/2 o menos, y más preferiblemente de 95/5 o menos.

30 En la composición de resina de la presente invención, el contenido de TPU (A), basado en 100 partes en masa del total de TPU (B) y EVOH (C), es de 1 a 30 partes en masa. En el caso de que el contenido de TPU (A) sea menor de 1 parte en masa, el efecto de evitar una reducción de la viscosidad en estado fundido de la composición de resina así obtenida es insuficiente. El contenido de TPU (A) es preferiblemente de 2 partes en masa o más. En contraposición, en el caso de que el contenido de TPU (A) supere 30 partes en masa, la viscosidad en estado fundido de la composición de resina así obtenida de vuelve demasiado alta y se vuelve difícil moldear en estado fundido. El contenido de TPU (A) es preferiblemente de 20 partes en masa o menos.

35 Un método de producción de la composición de resina de la presente invención puede ser un método de amasado en estado fundido de TPU (A), TPU (B) y EVOH (C), y no está limitado en particular. Es posible emplear un método de amasado conocido, tal como una extrusora y un Brabender. La composición de resina obtenida por amasado en estado fundido puede conformarse directamente, y se permite también producir una vez en aglomerados y conformarlos entonces con otra máquina conformadora.

45 Se prefiere que la composición de resina de la presente invención se produzca usando residuos de una estructura multicapa como materia prima. Es decir, es un método preferible de producción de una composición de resina de la presente invención un método de amasado en estado fundido mediante combinación de TPU (A) con residuos obtenidos de una estructura multicapa que incluye al menos una capa de TPU (B) y al menos una capa de EVOH (C). La composición de resina de la presente invención tiene una buena conformabilidad en estado fundido incluso en aquellas obtenidas usando residuos como materia prima, de modo que se facilita la reutilización de residuos y se prefiere desde la perspectiva de ahorro de recursos. Como dichos residuos, es posible usar bordes de una película multicapa producida por moldeo por coextrusión, subproductos de fragmentos cortados cuando se produce por moldeo por coextrusión-soplado, rebabas cuando es termoconformación y productos de desecho adicionales debido a una mala conformación. Los residuos se cortan a las dimensiones apropiadas, se secan según sea necesario y se mezclan entonces con el TPU (A).

El método de conformación de una composición de resina de la presente invención no está limitado en particular, y se emplean diversos métodos de moldeo en estado fundido tales como moldeo por extrusión y moldeo por inyección.

55 Los artículos conformados obtenidos conformando la composición de resina de la presente invención no están limitados en particular, y aunque se permite que un artículo conformado incluya solo la composición de resina, se prefiere que sea una estructura multicapa que tenga una capa de la composición de resina. Es una realización preferida una estructura multicapa que incluye: al menos una capa de la composición de resina según la presente invención, al menos una capa de TPU (B) y al menos una capa de EVOH (C). Cuando B designa una capa de TPU

(B), C designa una capa de EVOH (C) y R designa una capa de la composición de resina según la presente invención, son ejemplos de la estructura de capas R/B/C/B/R, R/B/C/B, B/R/C/R/B, B/R/C/B y similares. Una capa de TPU (B) y una capa de EVOH (C) pueden adherirse entre sí incluso sin una resina adhesiva, y una capa de composición de resina según la presente invención puede adherirse también a ambas incluso sin una resina adhesiva. Se prefiere que una capa de la composición de resina según la presente invención sea la capa de composición de resina producida usando residuos de una estructura multicapa como materia prima.

El método de conformación de una estructura multicapa que tiene una capa de la composición de resina de la presente invención no está limitado en particular, y aunque se emplean moldeo por coextrusión, moldeo por coinyección o similares, se prefiere el moldeo por coextrusión desde la perspectiva de una producción sencilla, economía y similares. El moldeo por coextrusión puede incluir moldeo de lámina por coextrusión, moldeo por coextrusión-inflado, moldeo por coextrusión-soplado y laminación por coextrusión. En el caso de conformación por moldeo por coextrusión o moldeo por coinyección, se desea que las resinas que forman las capas respectivas tengan viscosidades en estado fundido comparables. En el caso de que las resinas que forman las capas respectivas tengan viscosidades en estado fundido ampliamente diferentes, esto causa la generación de rugosidades y orificios en la superficie de película. En consecuencia, es importante reducir la diferencia de las viscosidades en estado fundido entre la composición de resina y el TPU (B) en la estructura multicapa.

Una lámina, película, parison o similar de una estructura multicapa así obtenida puede recalentarse para obtener un artículo conformado estirado al reestirar en dirección axial o biaxial. Los ejemplos de método de conformación en este caso son termoconformación, estiramiento por cilindros, estiramiento por pantógrafo, estiramiento por inflado, moldeo por soplado y similares.

Los artículos conformados así obtenidos se usan en diversas aplicaciones que requieren propiedades de barrera de gas, flexibilidad y similares.

Ejemplos

La presente invención se describe más específicamente a continuación mediante ejemplos.

25 (1) Síntesis de TPU (A)

Se usaron como materias primas dos tipos de poliesterpoliol, un diisocianato y un extensor de cadena enumerados a continuación.

– Poliesterpoliol (1)

Un poliesterdiol producido haciendo reaccionar 1,4-butanodiol y ácido adípico, que tiene un índice de hidroxilo por molécula de 2,00 y que tiene un peso molecular medio numérico de 1000.

– Poliesterpoliol (2)

Un poliesterpoliol producido haciendo reaccionar 3-metil-1,5-pentanodiol, trimetilolpropano y ácido adípico, que tiene un índice de hidroxilo por molécula de 3,00 y que tiene un peso molecular medio numérico de 1.000.

– Diisocianato

35 Diisocianato de 4,4'-difenoilo (de aquí en adelante, puede abreviarse como MDI).

– Extensor de cadena

1,4-Butanodiol (de aquí en adelante, puede abreviarse como BD).

Como poliesterpoliol, se usó una mezcla 98/2 (relación molar) de los poliesterpoliol (1) y poliesterpoliol (2) anteriormente mencionados. La mezcla tenía un índice de hidroxilo por molécula de 2,02. Se mezclaron la mezcla, el MDI y el BD para hacer que la relación de carga fuera los valores mostrados como ejemplos de síntesis 1 a 4 de la Tabla I, y se amasaron entonces continuamente en estado fundido usando una extrusora de husillo multiteje (25 mm de ϕ , temperatura de cilindro de 180 a 200 °C, temperatura de boquilla de 200 °C). Se obtuvieron así aglomerados de TPU (A-1) a (A-4). Los TPU (A-1) a (A-4) así obtenidos tenían todos una viscosidad logarítmica de 1,20 dl/g (medida en disolvente *N,N*-dimetilformamida, a una concentración de 0,5 g/dl a 30 °C). Respecto a los aglomerados así obtenidos, se midieron los índices de fluidez en condiciones de 200 °C y una carga de 2160 g basándose en la norma ASTM D1238, y los resultados respectivos fueron 1,6 g/10 min, 2,0 g/10 min, 2,1 g/10 min y 1,6 g/10 min. Se muestran en la Tabla 1 los ejemplos de síntesis para TPU (A-1) a (A-4).

50 (2) Síntesis de TPU (B)

Se amasó continuamente en estado fundido una mezcla de 61,78 % en masa del poliesterpoliol (1), 32,21 % en masa del MDI y 6,02 % en masa del BD usando una extrusora de husillo multiteje (25 mm de ϕ , temperatura de cilindro de 180 a 200 °C, temperatura de boquilla de 200 °C), obteniéndose aglomerados de TPU (B-1). El TPU (B-1)

así obtenido tenía una viscosidad logarítmica de 1,15 g/dl (medida en disolvente *N,N*-dimetilformamida, a una concentración de 0,5 g/dl a 30 °C). Respecto a la muestra así obtenida, se midió el índice de fluidez en condiciones de 200 °C y una carga de 2160 g basándose en la norma ASTM D1238, y el resultado fue de 1,6 g/10 min. Se muestra en la Tabla 1 el ejemplo de síntesis para TPU (B-1).

5 Tabla 1

	TPU	% en masa de MDI	% en masa de POH	% en masa de BD	Relación molar de Pla*1)	Relación molar de POHa*1)	Relación molar de CLa*1)	Pla/ (POHa+CLa)
Ejemplo de síntesis 1	A-1	32,35	62,05	5,60	0,5090	0,2465	0,2445	1,037
Ejemplo de síntesis 2	A-2	32,45	62,25	5,30	0,5160	0,2499	0,2340	1,067
Ejemplo de síntesis 3	A-3	32,56	62,45	4,99	0,5236	0,2536	0,2227	1,100
Ejemplo de síntesis 4	A-4	32,21	61,78	6,02	0,4992	0,2418	0,2590	0,997
Ejemplo de síntesis 5	B-1	32,21	61,78	6,02	0,5004	0,2400	0,2596	1,002

MDI: diisocianato de 4,4'-difenilmetano

POH: polioli de alto peso molecular

BD: 1,4-butanodiol

*1) relación molar cuando Pla + POHa + CLa = 1

10 (3) EVOH (C)

Se usaron aglomerados de EVOH "EVAL™ E105B" (contenido de etileno de 44 % en moles, grado de saponificación de 99,9 % en moles, MFR 8,0 g/10 min a 200 °C bajo una carga de 2160 g) producidos por Kurara y Co., Ltd. De aquí en adelante, se hace referencia como EVOH (C-1).

Ejemplo 1

15 Ensayo de amasado en estado fundido

Se mezclaron TPU (B-1) y EVOH (C-1) en estado de aglomerados a una relación másica de 95:5 y se cargaron en un Brabender (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) ajustado a 210 °C para amasar durante 5 minutos, y se añadieron entonces 10 partes en masa de TPU (A-1) basado en 100 partes en masa del total de TPU (B-1) y EVOH (C-1). Se amasó en estado fundido durante 5 minutos y se detuvo entonces el amasado para tomar una muestra de la composición de resina. Respecto a la muestra así obtenida, se midió el índice de fluidez en condiciones de 200 °C y una carga de 2160 g basándose en la norma ASTM D1238, y el resultado fue de 1,5 g/10 min. Se muestran en conjunto los resultados en la Tabla 2.

Ensayo de formación de película

25 Se mezclaron TPU (B-1) y EVOH (C-1) en estado de aglomerados a una relación másica de 95:5, se cargaron en una extrusora de doble husillo (diámetro de husillo de 25 mm, temperatura de cilindro de 210 °C) fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. y se amasaron en estado fundido, obteniéndose aglomerados de la composición de resina. Basándose en 100 partes en masa de los aglomerados de la composición de resina así obtenida, se añadieron 10 partes en masa de aglomerados de TPU (A-1) y se cargaron en una extrusora de un husillo fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd., fabricando una película con un grosor de 100 µm usando una boquilla de cola de pescado
30 (anchura de 30 mm, temperatura de boquilla de 210 °C). Durante el proceso de formación de película durante 30 minutos, no se observaron orificios ni similares en la película, y por tanto la moldeabilidad de la película monocapa era buena y se determinó como "A". Se muestran los resultados en la Tabla 2. La moldeabilidad de la película monocapa se determinó como "A" en el caso de que no se observaran defectos, tales como orificios, en la película y que se obtuviera una película uniforme durante la formación de película durante 30 minutos, y como "B" en el caso
35 de que se generaron defectos, tales como orificios, en la película y se volviera imposible la formación de película.

Ejemplos 2 a 9, ejemplos comparativos 1 a 3

De la misma manera que en el ejemplo 1, modificando solo la relación másica de TPU (B) y EVOH (C) y el tipo y cantidad de combinación de TPU (A) como se muestra en la Tabla 2, se llevaron a cabo ensayos de amasado en estado fundido y ensayos de formación de película. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

5 Tabla 2

	Relación másica de TPU (B)/ EVOH (C)	TPU (A)		MFR después del ensayo de amasado en estado fundido (g/10 min)	Moldeabilidad de la película monocapa
		Tipo	Cantidad de combinación en partes por masa*1)		
Ejemplo 1	95/5	A-1	10	1,5	A
Ejemplo 2	95/5	A-2	10	1,2	A
Ejemplo 3	95/5	A-3	10	0,6	A
Ejemplo 4	95/5	A-1	20	1,1	A
Ejemplo 5	95/5	A-2	20	1,0	A
Ejemplo 6	95/5	A-3	20	0,4	A
Ejemplo 7	98/2	A-1	10	1,9	A
Ejemplo 8	90/10	A-1	10	1,1	A
Ejemplo 9	80/20	A-1	10	0,9	A
Ejemplo comparativo 1	95/5	-	0	2,5	B
Ejemplo comparativo 2	95/5	A-4	10	2,2	B
Ejemplo comparativo 3	95/5	A-1	40	0,01	B

*1) Cantidad de combinación basada en 100 partes en masa del total de TPU (B) y EVOH (C).

Ejemplo 10

10 Se mezclaron TPU (B-1) y EVOH (C-1) en estado de aglomerados a una relación másica de 95:5, se cargaron en una extrusora de doble husillo (diámetro de husillo de 25 mm, temperatura de cilindro de 210 °C) fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. y se amasaron en estado fundido, obteniéndose aglomerados de la composición de resina. Basándose en 100 partes en masa de aglomerados de la composición de resina así obtenida, se añadieron 10 partes en masa de aglomerados de TPU (A-1), se mezclaron en estado de aglomerados, se cargaron en una extrusora de doble husillo (diámetro de husillo de 25 mm, temperatura de cilindro de 210 °C) fabricada por Toyo Seki Seisaku-sho, Ltd. y se amasaron en estado fundido, obteniéndose aglomerados de una composición de resina.

15 Usando la composición de resina (R-1) así obtenida, el TPU (B-1) y el EVOH (C-1), se fabricó una lámina de cinco capas (R-1/B-1/C-1/B-1/R-1) en las condiciones de moldeo por coextrusión siguientes con una coextrusora de cinco capas de tres tipos. La lámina de cinco capas así obtenida no tenía rugosidad superficial ni se encontraron irregularidades del grosor en ninguna capa. Se muestran los resultados de evaluación en la Tabla 3. En la lámina multicapa así obtenida, el caso de no encontrar ninguna rugosidad superficial y ninguna irregularidad del grosor en ninguna capa, se definió como A, el caso de obtener una lámina multicapa en que se encuentre rugosidad superficial y irregularidades del grosor se definió como B, y el caso de no obtener una lámina multicapa debido a rugosidad superficial u orificios se definió como C.

Las condiciones de moldeo por coextrusión fueron las siguientes:

Estructura de capa: R-1/B-1/C-1/B-1/R-1

25 (Grosor: 400/95/10/95/400: unidades en µm)

ES 2 453 475 T3

Temperatura de extrusión de cada resina:

C1/C2/C3/boquilla= 170/170/220/200 °C

Especificaciones de la extrusora de cada resina:

TPU (B-1):

- 5 Extrusora de 25 mm de ϕ , P25-18AC (fabricada por Osaka Seiki Kosaku K.K.)

EVOH (C-1):

Extrusora de 20 mm de ϕ , una máquina de laboratorio de tipo ME CO-EXT (fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.)

Composición de resina (R-1):

- 10 Extrusora GT40A de 40 mm de ϕ (fabricada por Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.)

Especificaciones de la boquilla en T:

Para 500 mm de anchura, cinco capas de tres tipos (fabricada por Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.)

Temperatura del rodillo refrigerador: 40 °C

- 15 Velocidad de extracción: 1 m/min.

Ejemplos 11, 12, ejemplos comparativos 4 a 6

De la misma manera que en el ejemplo 10, modificando solo el TPU (A) para combinar cuando se amasa en estado fundido al tipo y cantidad mostrados en la Tabla 3, se produjeron láminas de cinco capas para evaluación. Se muestran los resultados de la formación de película de láminas de cinco capas en la Tabla 3.

- 20 Tabla 3

	Relación másica de TPU (B)/EVOH (C)	TPU (A)		Moldeabilidad de la película multicapa
		Tipo	Cantidad de combinación en partes por masa*1)	
Ejemplo 10	95/5	A-1	10	A
Ejemplo 11	95/5	A-2	10	A
Ejemplo 12	95/5	A-3	10	A
Ejemplo comparativo 4	95/5	-	0	C
Ejemplo comparativo 5	95/5	A-4	10	B
Ejemplo comparativo 6	95/5	A-1	40	C

*1) Cantidad de combinación basada en 100 partes en masa del total de TPU (B) y EVOH (C).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina que comprende: un poliuretano termoplástico (A), un poliuretano termoplástico (B) y un copolímero de etileno-alcohol vinílico (C), en la que

5 el poliuretano termoplástico (A) es un poliuretano termoplástico obtenido haciendo reaccionar un poliisocianato, un poliol de alto peso molecular y un extensor de cadena, y es un poliuretano termoplástico en el que el poliol de alto peso molecular incluye poliesterpoliol o polieterpoliol que tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 8.000 y el extensor de cadena incluye un poliol de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 300 o menos, y que también satisface la siguiente expresión (1)

$$1,02 \leq \text{PIa} / (\text{POHa} + \text{CLa}) \leq 1,12 \quad (1)$$

10 PIa: contenido (en moles) de grupos isocianato en el poliisocianato,

POHa: contenido (en moles) de grupos hidroxilo en el poliol de alto peso molecular, y

CLa: contenido (en moles) de grupos hidroxilo en el extensor de cadena;

15 el poliuretano termoplástico (B) es un poliuretano termoplástico obtenido haciendo reaccionar un poliisocianato, un poliol de alto peso molecular y un extensor de cadena, y es un poliuretano termoplástico en el que el poliol de alto peso molecular incluye poliesterpoliol o polieterpoliol que tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 8.000 y el extensor de cadena incluye un poliol de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 300 o menos, y que también satisface la siguiente expresión (2)

$$\text{PIb}/(\text{POHb} + \text{CLb}) < 1,02 \quad (2)$$

PIb: contenido (en moles) de grupos isocianato en el poliisocianato

20 POHb: contenido (en moles) de grupos hidroxilo en el poliol de alto peso molecular

CLb: contenido (en moles) de grupos hidroxilo en el extensor de cadena;

el copolímero de etileno-alcohol vinílico (C) es un copolímero de etileno-alcohol vinílico que tiene un contenido de etileno de 20 a 60 % en moles y que tiene un grado de saponificación de 90 % en moles o más, y

25 el poliuretano termoplástico (B) y el copolímero de etileno-alcohol vinílico (C) tienen una relación másica (B/C) de 70/30 a 99/1 y el contenido de poliuretano termoplástico (A), basado en 100 partes en masa del total de poliuretano termoplástico total (B) y copolímero de etileno-alcohol vinílico (C), es de 1 a 30 partes en masa.

2. La composición de resina según la reivindicación 10, en la que el poliuretano termoplástico (B) tiene una dureza de JIS A de 80 a 95.

30 3. Un método de producción de la composición de resina según la reivindicación 1 o 2, que comprende amasado en estado fundido mediante combinación del poliuretano termoplástico (A) con un residuo obtenido de una estructura multicapa que incluye al menos una capa de poliuretano termoplástico (B) y al menos una capa de etileno-alcohol vinílico (C).

35 4. Una estructura multicapa que comprende: al menos una capa de la composición de resina según la reivindicación 1 o 2, al menos una capa del poliuretano termoplástico (B) y al menos una capa del copolímero de etileno-alcohol vinílico (C).