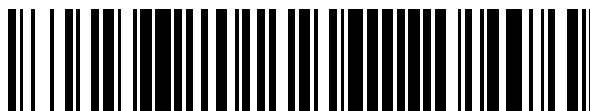


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 557**

51 Int. Cl.:

C08L 23/14 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/28 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2010 E 10760614 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 2483350**

54 Título: **Artículo multicapa**

30 Prioridad:

01.10.2009 EP 09012478

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

17.03.2015

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**JOHANSEN, GEIR MORTEN;
KONA, RAO BALAKANTHA y
ØYSÆD, HARRY**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 531 557 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

Artículo multicapa

- 5 La presente invención se refiere a un artículo multicapa que comprende una capa (a) que comprende polímeros polares seleccionados de poliamida (PA), copolímeros de alcohol polivinílico (PVOH), copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) y una capa de polipropileno (b) en el que un copolímero de propileno (A) se mezcla con un polímero de propileno (B) químicamente modificado con, como mínimo, un monómero polar que tiene un índice de fluidez con una carga de 2,16 Kg a una temperatura H de 190°C de 300-1000 g/10 min.
- 10 Los envases basados en plástico, por ejemplo envases médicos o de alimentos y bebidas, se pueden fabricar de poliolefinas.
- 15 Las poliolefinas, tales como polipropileno, proporcionan una excelente resistencia al calor y son fácilmente moldeables para proporcionar recipientes rígidos que ofrecen buena resistencia al impacto. Estos materiales muestran además una excelente resistencia al agua y al vapor de agua, evitando la absorción de humedad de los productos envasados.
- 20 Sin embargo, un inconveniente de los envases de polipropileno es que proporcionan una protección limitada contra el oxígeno, dióxido de carbono, la permeación de hidrocarburos líquidos y volátiles, lo que a su vez puede conducir a un rápido deterioro de los productos perecederos, tales como medicinas y alimentos y bebidas contenidos en los mismos.
- 25 Este problema normalmente se supera al proporcionar construcciones de polipropileno con capas de barrera adicionales, construidas generalmente con otros polímeros, que proporcionan una función de barrera contra el oxígeno, dióxido de carbono, y contra la permeabilidad de hidrocarburos líquidos y volátiles.
- 30 Sin embargo, dado que estos otros polímeros, ejemplos típicos son el etileno alcohol vinílico (EVOH), la poliamida (nylon, PA), son mucho más polares que el polipropileno, las capas carecen de compatibilidad y se requieren capas adhesivas adicionales para adherir el polipropileno y las capas de barrera.
- 35 En consecuencia, con el fin de proporcionar envases de polipropileno aptos para medicinas y alimentos y bebidas, deben adherirse conjuntamente varias capas de polipropileno y capas de barrera, mediante la aplicación de capas adicionales separadas de adhesivo.
- 40 Por ejemplo, si es necesario que las dos superficies exteriores de una construcción multicapa final sean polipropileno - como es el caso de los envases de alimentos o médicos - la construcción multicapa que incluye una capa de barrera tiene, como mínimo, cinco capas separadas (polipropileno/adhesivo/barrera/adhesivo/polipropileno).
- 45 Los adhesivos utilizados en estos sistemas multicapa son normalmente poliolefinas, tales como polipropileno o polietileno, injertadas con monómeros polares, tales como ácido acrílico o anhídrido maleico.
- 50 Un ejemplo de una construcción multicapa se da a conocer en el documento JP 2000-143908, en el que se describe una composición de polipropileno que comprende una resina en base propileno modificado con un ácido carboxílico insaturado y sus derivados y que tiene un IF (2,16 Kg, 180°C) de 1.000 a 10.000 g/10 min y otros polímeros olefínicos que incluyen una resina en base polipropileno que tiene, como mínimo, el 95% en peso de contenido de propileno y un IF (2,16 Kg, 230°C) de 0,5 a 50 g/10 min, para su utilización como capa de polipropileno que se lamina sobre la capa de barrera mediante un agente de recubrimiento de anclaje.
- 55 Sin embargo, este tipo de envases es susceptible de inestabilidad de flujo durante el procesamiento -lo que conduce a inestabilidad- del producto y a delaminación en el producto final.
- Además, dichas construcciones multicapa no son adecuadas para el moldeo por inyección.
- 60 Tres construcciones de capas se dan a conocer en los documentos JP 2004-082499 A2, EP 115163 y WO 00/63085. Específicamente, el documento WO 00/63085 describe tres construcciones de capas que comprenden dos capas de piel ("skin") que comprenden polipropileno y una cantidad menor de un compatibilizador y/o adhesivo, y una capa de núcleo de un polímero polar que tiene buenas propiedades de barrera de oxígeno. Aunque proporciona una barrera de oxígeno aceptable, estas construcciones sufren de un inconveniente importante, en que las capas no se adhieren bien la una a la otra, dando como resultado la delaminación y la inestabilidad del sistema de envasado resultante.
- 65 Se da a conocer en el documento WO 96/22328 una composición de polipropileno que comprende una resina a base de propileno y del 1 al 10% en peso de un material de polipropileno funcionalizado, que incluye además un material de relleno mineral y una gel de sílice amorfa tratada con una amida de ácido graso, que es adecuada para artículos con una mejor dureza superficial y resistencia al rayado.

Además, el documento WO 02/059196 da a conocer una composición de polipropileno que comprende un polímero de propileno altamente cristalino con una tacticidad de RMN, como mínimo, de 94, fibra de madera y, opcionalmente, un polímero de olefina funcionalizado tal como polipropileno maleado, que es útil para el suministro de componentes extruidos de construcción al aire libre tales como cubiertas.

Es un objetivo de la presente invención superar los problemas indicados anteriormente y proporcionar un artículo multicapa, especialmente para envases de alimentos y médicos, que sea adecuado para el moldeo por inyección y moldeo por inyección, soplado y estiramiento, y que proporcione buenas propiedades de barrera de oxígeno y una elevada fuerza adhesiva entre la capa de polipropileno (a) y la capa de barrera (b), que comprende polímeros polares seleccionados de poliamida (PA), copolímeros de alcohol polivinílico (PVOH), copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH).

La presente invención reside en el descubrimiento de que las propiedades de adhesión de un artículo multicapa que comprende una capa (b) que comprende polímeros polares seleccionados de poliamida (PA), copolímeros de alcohol polivinílico (PVOH), copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) y una capa de polipropileno (a) se puede mejorar mediante la mezcla del copolímero de propileno (A) usado para la capa de polipropileno (a) con un polímero de propileno modificado químicamente con, como mínimo, un polímero polar (B) que tiene un índice de fluidez a una carga de 2,16 Kg a una temperatura de 190°C de 300-1000 g/10 min.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un artículo multicapa, según la reivindicación 1.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el artículo multicapa de la presente invención proporciona una adhesión mejorada de la capa de polipropileno (a) y la capa de barrera (b) y, al mismo tiempo, proporciona buenas propiedades de barrera de oxígeno sin necesidad de capas adhesivas separadas.

La capa (b) comprende polímeros polares seleccionados de poliamida (PA), copolímeros de alcohol polivinílico (PVOH), copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) o mezclas de los mismos que, debido a su elevada polaridad, forman una barrera contra el oxígeno (O₂), el dióxido de carbono (CO₂), hidrocarburos líquidos o volátiles (HC). La capa (b) comprende preferentemente estos polímeros polares. Debido a las propiedades de barrera al oxígeno de la capa (b), el artículo multicapa de la presente invención tiene preferentemente una permeabilidad al oxígeno máxima de 7,5 ml*mm / (m² * día * bar). De este modo, la capa (b) se puede abreviar como capa de barrera de oxígeno.

La capa de polipropileno (a) forma una barrera contra el agua en forma líquida o de vapor.

El "homopolímero o copolímero de propileno que incluye, como mínimo, un monómero polar" (B) pueden designarse con el término "polímero de propileno modificado químicamente". Un monómero polar se define como un monómero que tiene un dipolo eléctrico permanente por encima de 0,8 D. Un polímero o copolímero de propileno se define como un polímero o copolímero que tiene, como mínimo, el 50% en peso de unidades de monómero de propileno.

El monómero polar puede ser introducido por injerto y/o por copolimerización. Para el injerto la cadena principal de propileno puede ser un homopolímero o copolímero de propileno.

El monómero polar tiene preferentemente un dipolo eléctrico permanente, como mínimo, de 2 D, más preferentemente, como mínimo, de 3 D, de la forma más preferente, como mínimo, 3,5 D.

La mezcla del polímero de propileno modificado químicamente (B) de la presente invención con el copolímero de propileno (A) de la capa de polipropileno (a) permite una reducción en el número de capas del artículo multicapa. El artículo multicapa de la presente invención, por lo tanto, se puede producir fácilmente por medio de moldeo por inyección, moldeo por inyección y soplado o por moldeo por inyección, soplado y estiramiento.

El componente (B) se modifica con, como mínimo, un monómero polar. En este sentido, los monómeros polares se seleccionan preferentemente de un grupo que comprende ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y derivados de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados.

Entre los ejemplos adecuados de ácidos carboxílicos anhídridos y derivados de los mismos etilénicamente insaturados, se incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido vinilacético, ácido oleico, ácido elaídico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido aconítico, ácido itacónico, y ácido narbonenodicarboxílico, y anhídridos y derivados, tales como amidas y ésteres de los mismos.

Los monómeros polares especialmente adecuados son anhídrido maleico, ácido acrílico y ácido metacrílico. Es especialmente preferente que los monómeros polares en el componente (B) contengan anhídrido maleico, más preferentemente, que estén constituidos por el mismo.

ES 2 531 557 T3

En una realización preferente, el componente (B) es un polímero de propileno modificado con anhídrido, más preferentemente un polímero de propileno modificado con anhídrido maleico.

5 Es preferente que el monómero polar se injerte sobre la cadena principal de propileno de acuerdo con cualquier método adecuado conocido en la técnica. La cadena principal de propileno puede ser un homopolímero o copolímero de propileno.

10 Es preferente que el componente (B) tenga una cantidad de unidades monoméricas polares del 0,2 al 10% en peso, más preferentemente del 0,4 al 8% en peso y de la forma más preferente del 0,6 al 5% en peso.

La densidad del componente (B) es preferentemente de 880 Kg/m² a 930 Kg/m², más preferentemente de 890 Kg/m² a 920 Kg/m², de la forma más preferente de 895 Kg/m² a 910 Kg/m².

15 El valor numérico del índice de fluidez (IF) a 190°C y una carga de 2,16 Kg del polímero del propileno modificado químicamente (B) es, preferentemente, como mínimo, dos veces mayor, más preferentemente, tres veces mayor, aún más preferentemente, cuatro veces mayor, de la forma más preferente, cinco veces mayor que el valor numérico del índice de fluidez (IF) a 230°C y una carga de 2,16 Kg del copolímero de propileno (A).

20 El componente (B) tiene un índice de fluidez (IF) a 190°C y una carga de 2,16 Kg, como mínimo, de 300 g/10 min, preferentemente, como mínimo, 350 g/10 min y, de la forma más preferente, como mínimo, 400 g/10 min. El límite superior para el índice de fluidez (IF) a 190°C y una carga de 2,16 Kg de componente (B) es de 1000 g/10 min, más preferentemente 800 g/10 min, de la forma más preferente 650 g/10 min.

25 Especialmente apropiado como componente (B) es Bynel 50E803, disponible comercialmente de DuPont de Nemours, Inc. (EE.UU.).

El índice de fluidez (230°C, 2,16 Kg) del componente (A) tiene preferentemente un límite inferior de 12 g/10 min, más preferentemente 15 g/10 min y, de la forma más preferente, 18 g/10 min.

30 El índice de fluidez del componente (A) preferentemente no es superior a 120 g/10 min, más preferentemente 110 g/10 min y, de la forma más preferente, 100 g/10 min.

35 El índice de fluidez (IF) del copolímero de propileno (A) se determina a una temperatura de 230°C y una carga de 2,16 Kg según la norma ISO 1133. De acuerdo con el proveedor (DuPont de Nemours, Inc. (EE.UU.)) el índice de fluidez de Bynel 50E806 se determinó con una carga de 0,325 Kg y una temperatura de 160°C. Debido a su elevada fluidez y, en consecuencia para una mejor comparabilidad, se convirtió a una temperatura de 190°C y una carga de 2,16 Kg. El índice de fluidez y el peso molecular promedio están inversamente relacionados entre sí, es decir, un mayor índice de fluidez es equivalente a un menor peso molecular promedio y viceversa. Además, cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor es la viscosidad del material polimérico.

40 El componente (B) se mezcla con copolímero de propileno (A) para formar una composición de polipropileno.

45 En la composición de polipropileno la cantidad de componente (A) al componente (B) es de 99:1 a 70:30, más preferentemente de 98:2 a 85:25, aún más preferentemente de 97,5:2,5 a 80:20 y de la forma más preferente de 96:4 a 90:10.

50 La composición de polipropileno puede comprender además aditivos, tales como antioxidantes, estabilizantes, cargas, agentes de nucleación, agentes de procesamiento de polímeros, agentes de recalentamiento, agentes clarificantes, etc., en una cantidad total no mayor que el 5% en peso.

Además, la composición de polipropileno puede comprender otros componentes poliméricos en una cantidad de hasta el 3% en peso, más preferentemente hasta el 1% en peso. Componentes poliméricos preferentes son componentes poliméricos dendríticos que comprenden grupos hidroxilo primarios.

55 El componente (B) está presente en particular en la composición de polipropileno en una cantidad del 1 al 30% en peso, preferentemente del 2 al 25% en peso, más preferentemente del 2,5 al 20% en peso y de la forma más preferente del 4 al 10% en peso.

60 Preferentemente, el componente (A) está presente en la composición de polipropileno en una cantidad del 70 al 99% en peso, más preferentemente del 75 al 98% en peso, aún más preferentemente del 80 al 97,5% en peso y, de la forma más preferente, del 90 al 96% en peso.

65 El copolímero de propileno (A) puede ser un único copolímero de propileno, pero también puede ser una mezcla de diferentes homopolímeros y copolímeros de propileno de manera que además se pueden mezclar diferentes copolímeros. Además, éste puede comprender una mezcla, como mínimo, de un homopolímero con, como mínimo, un copolímero. Esto también se aplica para todas las realizaciones preferentes del copolímero de propileno (A).

- 5 Es preferente que la densidad del copolímero de propileno (A) sea comparable a la densidad del polímero de propileno modificado con anhídrido (B). Comparable en este contexto significa que las densidades de los componentes (A) y (B) preferentemente no difieran en más de un $\pm 10\%$, más preferentemente en no más de un $\pm 5\%$.
- Preferentemente, la densidad del copolímero de propileno (A) es de 880 Kg/m^2 a 930 Kg/m^2 , más preferentemente de 890 Kg/m^2 a 920 Kg/m^2 , de la forma más preferente de 895 Kg/m^2 a 910 Kg/m^2 .
- 10 Con el fin de proporcionar un artículo multicapa con buenas propiedades mecánicas, el módulo de tracción del copolímero de propileno (A) es preferentemente, como mínimo, 850 MPa , más preferentemente, como mínimo, 950 MPa y de la forma más preferente, como mínimo, 1000 MPa , determinado según la norma ISO 527- 2.
- 15 Con el fin de proporcionar un artículo multicapa con buenas propiedades de impacto, la resistencia al impacto con muesca Charpy a 23°C del copolímero de propileno (A) es preferentemente, como mínimo, $4,0 \text{ KJ/m}^2$, más preferentemente, como mínimo, $4,5 \text{ KJ/m}^2$ y de la forma más preferente, como mínimo, $5,0 \text{ KJ/m}^2$, determinada de acuerdo con la norma ISO 179/1eA a una temperatura de 23°C usando muestras de prueba de dimensiones $80 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$, producidos de acuerdo con la norma ISO 1873-2.
- 20 El copolímero de propileno (A) que se utiliza en la presente invención puede ser unimodal o multimodal. En un polímero unimodal su perfil de peso molecular comprende un único pico. Por multimodal, preferentemente bimodal, se quiere decir que su perfil de peso molecular no comprende un único pico, sino que comprende la combinación de dos o más picos (que pueden o no ser distinguibles) centrados alrededor de diferentes pesos moleculares promedio como resultado del hecho de que el polímero comprende dos o más componentes producidos por separado, por ejemplo, componentes mezclados o, más preferentemente, componentes preparados in situ.
- 25 Los polímeros multimodales se pueden preparar mediante mezcla simple, mediante dos o más etapas de polimerización o mediante la utilización de dos o más catalizadores de polimerización diferentes en una etapa de polimerización. Sin embargo, se producen preferentemente en una polimerización en dos etapas utilizando el mismo catalizador, por ejemplo, un catalizador de metaloceno o, preferentemente, un catalizador de Ziegler-Natta, en particular una polimerización en suspensión en un reactor de bucle seguida por una polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa. Se pueden utilizar cocatalizadores convencionales, soportes/portadores, donadores de electrones, etc.
- 30 Se pueden preparar polímeros unimodales utilizando, por ejemplo, un proceso de una etapa utilizando los parámetros anteriores para procedimientos en suspensión y en fase gaseosa. Los catalizadores utilizables son los mismos que los utilizados para la fabricación de polímeros multimodales.
- 35 En una realización de la presente invención, el componente (A) es un copolímero de propileno aleatorio.
- 40 En esta realización, es preferente que el copolímero de propileno aleatorio tenga una cantidad de unidades de comonómero del $0,1$ al 10% en peso, más preferentemente del $0,5$ al 7% en peso y, de la forma más preferente, del $1,2$ al $4,5\%$ en peso.
- 45 Es preferente que las unidades de comonómero se seleccionen del grupo que comprende etileno y alfa-olefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Son especialmente preferentes las unidades de comonómero etileno, 1-buteno y 1-hexeno. El más preferente es el etileno.
- 50 En otra realización de la presente invención, el componente (A) es un copolímero de propileno heterofásico que comprende una fase de matriz de homopolímero o copolímero de propileno o y una fase de etileno-propileno elastomérica dispersada en la fase de matriz.
- La fase de matriz puede ser un solo homopolímero o copolímero de propileno, pero también puede ser una mezcla de diferentes homopolímeros o copolímeros de propileno.
- 55 Lo mismo se aplica para la fase elastomérica, es decir, puede ser un único compuesto, pero también puede ser una mezcla de diferentes compuestos.
- 60 En una realización preferente, el copolímero de propileno heterofásico comprende la fase de matriz y la fase elastomérica.
- 65 La fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) se pretende que sea la fracción del copolímero de propileno heterofásico que no es soluble en p-xileno a 25°C , que representa la mayor parte del homopolímero o copolímero de propileno isotáctico. La fracción soluble en p-xileno, los solubles en xileno en frío (XCS), denota la fracción de la resina de polipropileno que es soluble en p-xileno a 25°C que representa en su mayoría la parte amorfa del copolímero de etileno-propileno.

Es preferente que el copolímero de propileno heterofásico tenga una cantidad de solubles en xileno frío (a 25°C) del 5 al 30% en peso, más preferentemente del 10 al 25% en peso y de la forma más preferente del 13 al 20% en peso.

- 5 El copolímero de propileno heterofásico tiene preferentemente una cantidad de unidades de comonomero de etileno del 5 al 30% en peso, más preferentemente del 6 al 20% en peso, de la forma más preferente del 7 al 15% en peso.

La fase de matriz del copolímero de propileno heterofásico puede ser un homopolímero o copolímero de propileno. Es preferente que la fase de matriz sea un homopolímero de propileno.

- 10 La fase de matriz del copolímero de propileno heterofásico es preferentemente un homopolímero o copolímero de propileno de elevada cristalinidad. Es preferente que la fase de matriz tenga una cantidad de solubles en xileno frío no mayor del 5% en peso, más preferentemente no mayor del 3% en peso.

- 15 El copolímero de propileno heterofásico se produce preferentemente en un proceso multietapa en una secuencia de reacción de múltiples etapas. En un proceso de múltiples etapas preferente, la matriz de homopolímero o copolímero de propileno se produce en el reactor en masa y posteriormente se transfiere al reactor de fase gas en el que se produce la fase elastomérica de etileno-propileno en presencia de la fase de matriz.

- 20 Otro proceso de múltiples etapas preferente es un proceso en suspensión-fase gaseosa, tal como el desarrollado por Borealis y conocido como la tecnología Borstar®. Este proceso se describe en los documentos EP 0 887 379 A1, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 y WO 00/68315. De la forma más preferente, el copolímero de propileno heterofásico se produce en el proceso de Borstar®.

- 25 Las polimerizaciones en masa se realizan preferentemente en un reactor denominado de bucle.

Opcionalmente, el proceso puede comprender además una etapa de prepolimerización de una manera conocida en el sector y que puede preceder a la primera etapa de polimerización.

- 30 El proceso es preferentemente un proceso continuo.

En todas las realizaciones, el copolímero de propileno (A) se mezcla preferentemente con el polímero de propileno modificado químicamente (B) y opcionalmente otros aditivos para formar la composición de polipropileno de la capa de polipropileno.

- 35 La composición de polipropileno se puede producir por cualquier proceso adecuado de mezcla en estado fundido a temperaturas por encima del punto de fusión de las respectivas composiciones de polipropileno.

- 40 Los dispositivos típicos para realizar dicho proceso de mezcla en fusión son extrusoras de doble husillo, extrusoras de husillo simple opcionalmente combinadas con mezcladores estáticos, amasadoras de cámara tales como amasadoras Farell y coamasadoras alternativas, por ejemplo coamasadoras Buss.

- 45 Preferentemente, el proceso de mezcla en fusión se lleva a cabo en un extrusor de doble husillo con segmentos de mezcla de elevada intensidad y, preferentemente, a una temperatura de 20-50°C por encima del punto de fusión del polímero de base respectivo.

La capa de polipropileno (a) del artículo multicapa de la presente invención forma una barrera contra el agua en forma líquida o de vapor (H₂O) y comprende la composición de polipropileno tal como se ha definido anteriormente.

- 50 La capa de barrera (b) del artículo multicapa según la presente invención comprende polímeros polares tales como poliamida (PA), copolímeros de alcohol polivinílico (PVOH) o copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) o mezclas de los mismos.

- 55 Más específicamente, el polímero que forma la capa de barrera (b) se puede seleccionar de poliamidas cristalinas o amorfas de naturaleza alifática o aromática como poliamida 6 (PA-6), poliamida-6-6 (PA-66), poliamida-12 (PA-12), poli-m-xililen adipamida (nylon MXD6) o poli-m-xililen pimelamida (nylon MXD7), o de copolímeros de alcohol polivinílico (PVOH) o copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) o mezclas de los mismos.

- 60 Aún más específicamente, la capa de barrera (b) se puede seleccionar de poli-m-xililen adipamida (MXD-6; comercialmente disponible de Mitsubishi Petrochemical, Japón) y un copolímero de etileno y alcohol vinílico que comprende del 30 a 50% molar de etileno.

El artículo multicapa comprende preferentemente, como mínimo, dos capas separadas.

- 65 Una realización preferente del artículo multicapa de acuerdo con la presente invención comprende una sola capa de barrera (b) intercalada entre dos capas de polipropileno (a).

- 5 En otra realización preferente, el artículo multicapa según la presente invención comprende una capa adicional (c) que comprende una composición de polipropileno que difiere de la composición de polipropileno de la capa (a). El término "difiere" en este sentido significa que la composición de polipropileno de la capa (c) es diferente a la de la capa (a) en, como mínimo, una propiedad, por ejemplo, el índice de fluidez del componente (A) o (B), la densidad del componente (A) o (B), la cantidad o la naturaleza de comonomero en el componente (A), la cantidad o la naturaleza del monómero polar en el componente (B), o la cantidad de componente (A) en comparación con el componente (B). En esta realización preferente, el artículo multicapa comprende preferentemente una sola capa de barrera (b) que está intercalada entre las dos capas de polipropileno (a) y (c).
- 10 Dado que estas realizaciones se componen de dos y tres capas, respectivamente, son especialmente adecuadas para realizar técnicas de extrusión de película seguidas de técnicas de estiramiento uniaxial o biaxial y técnicas de moldeo por inyección y soplado, tales como para el moldeo por inyección, estiramiento y soplado (ISBM).
- 15 Es preferente que el artículo multicapa de la presente invención se produzca por medio de moldeo por inyección, moldeo por inyección y soplado o moldeo por inyección, soplado y estiramiento. El moldeo por inyección y moldeo por inyección, soplado y estiramiento son especialmente preferentes para producir el artículo multicapa de la presente invención.
- 20 De este modo, la presente invención se refiere además a un proceso para la producción del artículo multicapa de la presente invención por medio de moldeo por inyección, moldeo por inyección y soplado o moldeo por inyección, soplado y estiramiento. El moldeo por inyección y el moldeo por inyección, soplado y estiramiento son especialmente preferentes para producir el artículo multicapa de la presente invención.
- 25 El proceso de ISBM es bien conocido en la técnica e implica producir una preforma por moldeo por inyección seguido por estiramiento y soplado de la preforma para inducir orientación biaxial en la fase sólida. Se practican dos tipos de proceso ISBM. En el proceso de una sola etapa se moldea por inyección una preforma, se estira y se sopla antes de que se deje enfriar. En el proceso de dos etapas, se permite que la preforma moldeada por inyección se enfríe antes de que se vuelva a calentar, se estire y se sopla en un recipiente. Dado que el polipropileno y el polímero de barrera típicamente tienen diferentes temperaturas de fusión, la ventana de procesamiento de los materiales podría no superponerse o podría superponerse sólo de un modo limitado.
- 30 En la sección de ejemplos, la ventana de procesamiento para el proceso de ISBM se mide en botellas multicapa moldeadas por soplado y estiramiento de preformas PPreX(R). De este modo, la ventana de procesamiento se define como la diferencia entre la Temp. máx. y la Temp. mín. en las que:
- 35 Temp. máx. = la temperatura a la cual se requiere que una fuerza de estiramiento máxima de 10 N para estirar el polímero (a fuerzas de estiramiento máximas de menos de 10 N, las áreas de polímero fundido son visibles en la muestra)
- 40 Temp. mín. = la temperatura más baja a la que el estiramiento del polímero es posible sin fallo de polímero.
- El intervalo de temperaturas en el que la muestra se puede estirar sin producir fallos visibles es la ventana de procesamiento. Las temperaturas que son demasiado bajas para el estiramiento provocan el fallo del polímero. Las temperaturas que son demasiado elevadas para el estiramiento hacen que el polímero funda y/o conducen a variaciones visibles en el espesor de los artículos soplados.
- 45 El moldeo por inyección, estiramiento y soplado es un proceso conocido que implica ciertas etapas. En primer lugar, se moldea por inyección una preforma de 2 capas o 3 capas mediante la coinyección de la capa de polipropileno que forma la composición de polipropileno y una composición de polímero que forma la capa de barrera. Son conocidas en la técnica las cotoberas de inyección adecuadas para la preparación de preformas de 2 ó 3 capas. En una construcción de 3 capas, el material de barrera formará la capa de núcleo en la preforma con capas externas de polipropileno en la preforma, típicamente idénticas.
- 50 Las composiciones se calientan a fusión para formar una masa de polímero fundido capaz de fluir que se introduce por inyección en el molde. El molde de inyección tiene una cavidad y un pistón de acoplamiento para formar la preforma en la forma deseada, por ejemplo, una que tiene una parte de cuello roscada y una parte de cuerpo de la botella. A continuación, la preforma se puede retirar del molde, se enfría y se almacena hasta que está lista para ser conformada en un artículo o la preforma se puede estirar y soplar de inmediato.
- 55 En la operación de recalentamiento, cuando la preforma alcanza la temperatura deseada, la preforma recalentada está lista entonces para el moldeo por estiramiento y soplado. La preforma se coloca dentro de un molde conformado adecuadamente y se inyecta un gas, tal como aire o nitrógeno, en el volumen interno de la preforma a través de una tobera como una varilla de empuje que fuerza la composición de polipropileno a expandirse hacia fuera para llenar el molde. Esta es la etapa de estiramiento y soplado del proceso. Durante esta etapa, el material se orienta biaxialmente, lo que mejora las propiedades físicas y ópticas del artículo, así como se mejoran las propiedades de barrera.
- 60
- 65

Las temperaturas de estiramiento utilizadas están normalmente entre 90°C y 160°C, por ejemplo, 130°C. Las velocidades de estiramiento pueden oscilar desde 20 a 60 m/min tanto en dirección transversal (TD) como en la dirección de la máquina (MD).

5 Preferentemente, el artículo multicapa tiene un espesor de 500 a 3000 µm antes, y de 100 a 1000 µm después del estiramiento a una relación de estiramiento de 1,5 a 10, por lo que el espesor relativo de la capa de barrera se encuentra preferentemente entre el 5 y el 30% del espesor general del artículo multicapa.

10 Se ha descubierto que un artículo multicapa de la presente invención, que comprende una capa de barrera de nylon, es especialmente adecuado para aplicaciones de moldeo por inyección, estiramiento y soplado.

En una realización, el artículo multicapa se puede producir por medio de un procedimiento que comprende las etapas de

15 (I) mezclar un polímero de propileno modificado químicamente con un copolímero de propileno, y opcionalmente otros aditivos, y extruir la composición de propileno resultante;
 (II) coinyectar la mezcla extruída de la etapa (I) y una composición de capa de barrera, por ejemplo, EVOH o nylon, para formar una preforma de 2 ó 3 capas, en la que en la preforma de 3 capas la composición de capa de barrera forma una capa de núcleo y la composición de polipropileno forma las capas externas;
 20 (III) dejar que la preforma se enfríe;
 (IV) recalentar la preforma a una temperatura en el intervalo de 90 a 160°C; y
 (V) estirar y soplar la preforma para conformar un artículo.

25 El artículo multicapa se puede producir además por medio de un procedimiento que comprende las etapas de:

(I) mezclar un polímero de propileno modificado químicamente con un copolímero de propileno, y opcionalmente otros aditivos, y extruir la composición de propileno resultante;
 30 (II) coinyectar la mezcla extruída de la etapa (I) y una composición de capa de barrera, por ejemplo, EVOH o nylon, para formar una preforma de 2 ó 3 capas, en la que en la preforma de 3 capas la composición de capa de barrera forma una capa de núcleo y la composición de polipropileno forma las capas externas; y
 (III) estirar y soplar la preforma para formar un artículo sin permitir que el artículo se enfríe.

35 En otra realización, el artículo multicapa se puede producir por medio de un proceso de moldeo por coinyección tal como se conoce en la técnica.

Los artículos multicapa se pueden utilizar ventajosamente para la producción de artículos, especialmente en contenedores para uso médico o para envases de alimentación y bebidas. De forma ventajosa, poseen una fuerza de adhesión elevada entre la capa o las capas de polipropileno y la capa de barrera y de forma ventajosa además una permeabilidad baja al oxígeno.

40 Es preferente que el artículo multicapa de la presente invención tenga una permeabilidad al oxígeno menor de 7,5 ml*mm / (día*m²*bar), más preferentemente menor de 5,0 ml*mm / (día*m²*bar), aún más preferentemente menor de 2,5 ml*mm / (día*m²*bar), de la forma más preferente menor de 1,0 ml*mm / (día*m²*bar).

45 Es preferente además que la fuerza necesaria para separar la capa de polipropileno y la capa barrera sea, como mínimo, 3,0 MPa, más preferentemente, como mínimo, 3,5 MPa después del sellado a 230°C y como mínimo, 1,0 MPa, de la forma más preferente, como mínimo, 1,5 MPa después del sellado a 200°C.

50 A continuación, la presente invención se describe por medio de ejemplos.

Ejemplos:

55 1. Definiciones

a) Índice de fluidez

60 El índice de fluidez (IF) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El IF es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, de la capacidad de procesamiento del polímero. Cuanto más elevado sea el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El IF₂ del polipropileno se determina generalmente a una temperatura de 230°C y una carga de 2,16 Kg, si no se menciona lo contrario. El IF₂ de polietileno se determina a una temperatura de 190°C y una carga de 2,16 Kg. El IF₂ de Bynel® 50E803 se determinó según la norma ISO 1133 a una temperatura de 190°C a una carga de 2,16 Kg.

b) Densidad

La densidad se mide según la norma ISO 1183 en especímenes moldeados por compresión.

5 c) Fracción soluble en xileno

La fracción soluble en xileno (XCS) tal como se define y se describe en la presente invención, se determina tal como sigue: se disolvieron 2,0 g del polímero en 250 ml de p-xileno a 135°C con agitación. Después de 30 minutos, la solución se dejó enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y después se dejó sedimentar durante 30 minutos a 25 ± 0,5°C. La solución se filtró con papel de filtro en dos matraces de 100 ml. La solución del primer recipiente de 100 ml se evaporó en flujo de nitrógeno y el residuo se secó a vacío a 90°C hasta que se alcanzó un peso constante. A continuación, la fracción soluble en xileno (porcentaje) se puede determinar tal como sigue:

$$15 \quad \%XCS = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

en la que m_0 designa la cantidad de polímero inicial (gramos), m_1 define el peso de residuo (gramos), v_0 define el volumen inicial (mililitros) y v_1 define el volumen de la muestra analizada (mililitros). Entonces, la fracción insoluble en p-xileno a 25°C (XCU) es igual a 100% - XCS%.

20 d) Permeabilidad al oxígeno

La permeabilidad al oxígeno se determina en películas de 3 capas coinyectadas preparadas por estiramiento biaxial a partir de placas moldeadas por inyección. La permeabilidad al oxígeno de las películas se midió a +23°C y una humedad relativa de 65% utilizando el procedimiento y el instrumento descrito en la norma ASTM D3985. Se utilizó el modelo OX-TRAN 100A (Mocon Corporation, EE.UU.). El área de la celda de difusión fue de 100 cm².

e) Propiedades de delaminación

30 Las propiedades de delaminación de artículos multicapa (preformas de vasos o botellas) se determinan mediante inspección visual.

Los artículos se cortaron en 4 piezas a lo largo de su altura con un cortador convencional que tiene una anchura de cuchilla de 9 mm de (por ejemplo, cortador Stanley MPO 10-409).

35 Caso 1: En tanto que tuvo lugar la delaminación durante el corte bien sea por separación o bien por la formación de burbujas, el producto se califica como que "no tiene adhesión".

40 Caso 2: En tanto que se produjeron burbujas que tienen un diámetro de 1 a 10 mm en la cara de corte, que cubrían más del 5% de la cara de corte, el producto se califica con "adhesión insatisfactoria".

Caso 3: En tanto que se produjeron burbujas que tienen un diámetro de 1 a 5 mm en la cara de corte, que cubrían menos del 5% de la cara de corte, el producto se califica con "alguna adhesión".

45 Caso 4: En tanto que las burbujas no son visibles a simple vista en el producto cortado en bruto, pero se producen después de la aplicación de frotado manual en ambos lados de la parte cortada con una fuerza de 1 a 5 kN/cm² durante 1 minuto, el producto se califica con buena adhesión.

50 Caso 5: En tanto que las burbujas no son visibles a simple vista en el producto cortado en bruto y después de la aplicación de frotado manual en ambos lados de la parte cortada con una fuerza de 1 a 5 kN/cm² durante 1 minuto, el producto se califica con muy buena adhesión.

f) Fuerza de adhesión

55 La fuerza de adhesión se determinó según la norma ISO 527-3 a una temperatura de +23°C y una humedad relativa del 50% sobre películas multicapa.

60 Las películas ensayadas consistieron en una película de polipropileno de 100 µm, preparada en la máquina de moldeo de películas PM30 que se selló con una película de EVOH (F101B, distribuido por Eval) de 100 µm a una fuerza de sellado de 300 N, un tiempo de sellado de 0,5 segundos y temperaturas de sellado de 200°C y 230°C. El procedimiento de sellado fue el siguiente:

Una película de polipropileno y una película de EVOH de 20 cm x 7 cm cada una, se sellaron en el dispositivo de sellado de laboratorio KOPP SGPE-20 en las condiciones anteriores y se sacaron del dispositivo inmediatamente después del sellado. Para cada temperatura, se sellaron 10 muestras.

65

La fuerza de adhesión se determinó por medio de una prueba de tracción según la norma ISO 527-3 en las siguientes condiciones:

5 Temperatura: 23°C
 Humedad relativa: 50%

Velocidad de prueba: 200 mm/min

10 Longitud de medición: 100 mm

Especímenes de prueba: 1,5 x 20 cm, corte desde la película

g) Momento dipolar

15 El momento dipolar se mide según el método de Guggenheim tal como se describe en E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc., 1951, vol. 47, pág. 573. Los datos del momento dipolar se refieren a una temperatura de 25°C utilizando benceno como disolvente.

20 2. Materiales

Los siguientes componentes se utilizaron para preparar los ejemplos:

25 a) RJ370MO es un copolímero de propileno aleatorio que tiene un contenido de etileno del 3,9% en peso, un índice de fluidez (230°C, 2,16 Kg) de 45 g/10 min y una densidad de 905 Kg/m³. El copolímero está disponible comercialmente de Borealis Polyolefine GmbH, Austria.

30 b) RF926MO es un copolímero de propileno aleatorio que tiene un contenido de etileno del 3,3% en peso, un índice de fluidez (230°C, 2,16 Kg) de 20 g/10 min y una densidad de 905 Kg/m³. El copolímero está disponible comercialmente de Borealis Polyolefine GmbH, Austria.

c) RF846MO es un copolímero de propileno aleatorio que tiene un contenido de etileno del 2,5% en peso, un índice de fluidez (230°C, 2,16 Kg) de 30 g/10 min y una densidad de 905 Kg/m³. El copolímero está disponible comercialmente de Borealis Polyolefine GmbH, Austria.

35 d) BH345MO es un copolímero de propileno heterofásico con un contenido total de etileno del 9% en peso, una cantidad total de solubles en xileno frío del 16,5% en peso, un índice de fluidez (230°C, 2,16 Kg) de 45 g/10 min y una densidad de 905 Kg/m³. El copolímero está disponible comercialmente de Borealis Polyolefine GmbH, Austria.

40 e) Bynel 50E803 (en forma abreviada E803) es un polipropileno injertado con anhídrido maleico que tiene un índice de fluidez (190°C, 2,16 Kg) de 470 g/10 min, y una densidad de 900 Kg/m³. El polipropileno modificado con anhídrido está disponible comercialmente de DuPont de Nemours Inc., EE.UU.).

45 f) Bynel 50E806 (en forma abreviada E806) es un polipropileno injertado con anhídrido maleico que tiene un índice de fluidez (230°C, 2,16 Kg) de 6,0 g/10 min, y una densidad de 880 Kg/m³. El polipropileno modificado con anhídrido está disponible comercialmente de DuPont de Nemours Inc., EE.UU.

50 g) Plexar PX 6006 (en forma abreviada PX 6006) es un polipropileno modificado con anhídrido que tiene un índice de fluidez (230°C, 2,16 Kg) de 4,0 g/10 min. El polipropileno modificado con anhídrido está disponible comercialmente de Equistar Chemicals LP, EE.UU.).

h) Boltorn H30 (en forma abreviada Boltorn) es un polímero dendrítico teóricamente con 32 grupos hidroxilo primarios y un peso molecular Mw de 3.604 g/mol. El polímero dendrítico está disponible comercialmente de Perstorp, Suecia.

55 i) EVAL SP434 (en forma abreviada SP434) es un copolímero de etileno alcohol vinílico (EVOH) y que tiene un contenido de etileno del 32% molar, un índice de fluidez (190°C, 2,16 Kg) de 4,9 g/10 min y una densidad de 1.180 Kg/m³. El polímero de barrera está disponible comercialmente de EVAL Europe NV, Bélgica.

60 j) EVAL SP295 (en forma abreviada SP295) es un copolímero de etileno alcohol vinílico (EVOH) y que tiene un contenido de etileno del 44% molar, un índice de fluidez (190°C, 2,16 Kg) de 5,5 g/10 min y una densidad de 1.130 Kg/m³. El polímero de barrera está disponible comercialmente de EVAL Europe NV, Bélgica.

65 k) EVAL F101B (en forma abreviada F101B) es un copolímero de etileno alcohol vinílico (EVOH) que tiene un contenido de etileno del 32% molar, un índice de fluidez (190°C, 2,16 Kg) de 1,6 g/10 min y una densidad de 1.190 Kg/m³. El polímero de barrera está disponible comercialmente de EVAL Europe NV, Bélgica.

l) Nylon MXD-6 (en forma abreviada MXD-6) es una poliamida producida mediante la policondensación de metaxilileno diamina (MXDA) con ácido adípico. Nylon MXD-6 está disponible comercialmente de Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., Japón.

5 3. Preparación de las películas y artículos multicapa

a) Composiciones de polipropileno

10 Todas las composiciones de polipropileno utilizadas para los diferentes pruebas en la sección de ejemplos se prepararon mezclando el componente de copolímero de propileno con el polipropileno modificado con anhídrido y, opcionalmente, el polímero dendrítico en una extrusora de doble husillo cogiratorio PRISM TSE24 con un diámetro de tornillo de 24 mm y una relación de longitud a diámetro de 40, con dos segmentos de mezcla de intensidad elevada a una temperatura de mezcla de 190-230°C y un rendimiento de 10 Kg/h y una velocidad de husillo de 50 rpm. El material se extruyó a dos matrices circulares de 3 mm de diámetro en un baño de agua para la solidificación de las hebras y posteriormente se granuló y se secó. Las composiciones de polipropileno preparadas de este modo se utilizan para la preparación de las capas de polipropileno de las películas o artículos multicapa en las diferentes pruebas en la sección de ejemplos.

20 b) Preparación de películas multicapa orientadas biaxialmente

Se prepararon placas moldeadas por inyección mediante la coinyección de dos capas de polipropileno que intercalan entre ellas una capa de barrera de oxígeno en cajas de moldeo por inyección de 35 cm x 15 cm x 10 cm con un espesor de 2 mm en una máquina de moldeo por inyección Netstal 1570/300 MPS a 230°C con una velocidad de inyección de 100 mm/s, una presión de mantenimiento de 315 g de peso de producto por caja y un tiempo de permanencia de 12 s. La dosificación a contrapresión de 100 bar y 150 rpm. La temperatura del molde era de 30°C en el lado de inyección y 15°C en el lado de sujeción. El tiempo de enfriamiento fue de 15 s. Del fondo de estas cajas, se cortaron placas de aproximadamente 86 mm x 86 mm x 2 mm para estiramiento biaxial. El espesor de las placas fue de 2 mm de modo que la capa de barrera de oxígeno intercalada tenía un espesor de 200 µm.

30 Se formaron películas orientadas biaxialmente a partir de las placas moldeadas por inyección anteriores. El proceso de orientación biaxial involucró estiramiento biaxial en una extensora de películas de laboratorio KARO IV (Brückner Maschinenbau GmbH, Siegsdorf, Alemania) en VTT, Tampere, Finlandia. Las placas se calentaron en una cámara de calentamiento por radiación IR por un período de tiempo definido de 120 s antes del estiramiento a una temperatura de hasta 150°C. Para simular lo más posible el proceso de ISBN, se utilizó la velocidad máxima de estiramiento de 35 m/min. Se seleccionó la relación de estiramiento de 3,5 x 3,5 con el fin de lograr una reducción de 10 veces el espesor, por ejemplo, de 2 mm a 0,2 mm (igual que en el proceso de ISBM). Durante el estiramiento simultáneo se registraron curvas de fuerza-alargamiento en la dirección de la máquina y en la dirección transversal.

40 c) Preparación de las preformas de botella multicapa

Se moldearon por inyección preformas PPreX(R) con una dimensión de cuello 38/10 mm y un peso de 14 g en condiciones normales para polipropileno (IF₂: 20 g/10 min), es decir, masa y temperatura: 210°C, Configuración para el componente EVOH: 230°C de temperatura de masa Configuración para el componente de nylon: 250°C de temperatura de masa

45 Dos capas de polipropileno como capas exteriores se coinyectaron intercalando una capa de barrera de oxígeno (capa de nylon o capa de EVOH).

50 d) Preparación de botellas multicapa

Se moldearon botellas multicapa (300 ml) por soplado y estiramiento en una máquina de una sola cavidad SIG Corpoplast LBOIHR a partir de preformas de 14 g. Esta máquina está equipada con dos cajas calentadoras, cada una con 5 lámparas de infrarrojos, pero sólo se utilizó una caja en la determinación de las ventanas de procesamiento. La relación de ajuste de las lámparas en la caja del calentador fue L1/L2/L3/L4/L5, 46/57/85/85/54. 55 Todas las preformas se calentaron durante el mismo período de tiempo, sólo se cambió la calefacción total. Las preformas se calentaron en dos períodos, HT1 y HT2. Entre HT1 y HT2 está un tiempo de acondicionamiento, CT1. Después de HT2 y antes del estiramiento está un tiempo de acondicionamiento, CT2. HT1, HT2, CT1 y CT2 fueron 15 segundos, 4,6 segundos, 13 segundos y 10 segundos, respectivamente. Durante el calentamiento de las preformas, se proporcionó enfriamiento de la superficie para evitar la fusión superficial. El enfriamiento se llevó a cabo al 80% de la capacidad del ventilador. Adicionalmente, la preforma se hizo girar en un mandril durante todo el calentamiento y acondicionamiento a una velocidad de 100 rpm. Después de CT2, se soplaron todas las botellas en las mismas condiciones. La preforma se puso en el molde de botella y se estiró en primer lugar a una velocidad de 60 1.000 mm/s. A continuación, se utilizó una presión de 6 bar durante 1,2 segundos para soplar la botella.

e) Preparación de tazas multicapa

Se conformaron tazas multicapa mediante la coinyección de dos capas de polipropileno como capas exteriores que intercalaban una capa de barrera de oxígeno (capa de Nylon o capa de EVOH).

Los ajustes de moldeo por inyección para la inyección conjunta de las tazas multicapa fueron:

Unidades de inyección de la capa de polipropileno: Zona de la tolva: 220°C

Zona del barril: 250°C

Unidad de inyección de la capa de barrera de oxígeno: Zona de la tolva: 230°C

Zona del barril: 240°C

Presión de inyección: 1000 ± 20 bar

Conmutación de presión: 700 ± 20 bar

El espesor de la capa de barrera de oxígeno fue de 10 µm, el espesor global de la taza de tres capas fue de 0,75 mm.

4. Resultados

a) Propiedades de barrera de oxígeno

Para la determinación de las propiedades de barrera de oxígeno tal como se ha descrito anteriormente en el punto (1d), se preparan películas orientadas biaxialmente tal como se ha descrito anteriormente en el punto (3b). Los materiales utilizados para las capas de polipropileno y la capa de barrera de oxígeno se enumeran a continuación en la tabla 1. Se puede observar que las películas que comprenden capas de polipropileno según la presente invención muestran propiedades mejoradas de barrera de O₂.

Tabla 1. Propiedades de barrera de oxígeno de películas de tres capas

Ejemplos	Capa de barrera	Capa de PP	Modificador en la capa de PP	Permeabilidad de O ₂ [ml*mm/(día*m ² *bar]
E. C. 1	---	RJ370MO	---	8,75
Ej. 1	SP434	RJ370MO	10% en peso de E803	0,44
Ej. 2	SP434	RJ370MO	5% en peso de E803	0,25
Ej. 3	SP434	RJ370MO	5% en peso de E803 + 0,75% en peso de Boltorn	0,20
Ej. 4	MXD-6	RJ370MO	10% en peso de E803	0,94
Ej. 5	MXD-6	RJ370MO	5% en peso de E803 + 0,75% en peso de Boltorn	4,50

b) Propiedades de adhesión de las preformas de botella

Para la determinación de la adhesión de la capa de polipropileno con la capa de barrera de oxígeno en una primera prueba se determina la delaminación de las capas en las preformas de botella multicapa preparadas tal como se describe anteriormente en el punto (3c). Las preformas de botella constan de dos capas de polipropileno que intercalan una capa de barrera de oxígeno tal como se enumeran a continuación en la tabla 2. La delaminación de las capas se determina mediante inspección visual y se clasifica en una de las cinco categorías de adhesión, no adhesión, adhesión insatisfactoria, alguna adhesión, buena adhesión, y muy buena adhesión tal como se definió anteriormente en el punto (1e).

Los resultados se enumeran en la tabla 2.

Tabla 2: Propiedades de adhesión de preformas multicapa

Ejemplos	Capa de barrera	Capa de PP	Modificador en la capa de PP	Adhesión
E. C. 2	SP434	RF926MO	---	Sin adhesión
E. C. 3	SP434	RF926MO	10% en peso E806	Alguna adhesión
Ej. 6	SP434	RF926MO	10% en peso E803	Buena adhesión
Ej. 7	SP295	RF846MO	10% en peso E803	Buena adhesión

En una segunda prueba de adhesión se determina por inspección visual, según el punto (1e), la delaminación de preformas de botellas multicapa que tiene dos capas de polipropileno que intercalan una capa de barrera tal como las que se enumeran en la tabla 3, preparadas tal como se ha descrito anteriormente en el punto (3c) en el lado interior y el lado exterior de la preforma de la botella y se clasifica en una de las cinco categorías de adhesión anteriores. Los resultados se enumeran en la tabla 3.

Tabla 3: Propiedades de adhesión de preformas de botella multicapa

Ejemplos	Capa de barrera	Capa de PP	Modificador en la capa de PP	Adhesión en la capa interior	Adhesión en la capa exterior
Ej. 10	SP434	RF926MO	10% en peso de E803	Buena	Buena
E. C. 5	SP434	RF926MO	10% en peso de PX6006	Insatisfactoria/Alguna	Insatisfactoria
E. C. 6	SP434	RF926MO	10% en peso de E8D6	Insatisfactoria	Insatisfactoria
Ej. 11	MXD-6	RF926MO	10% en peso de E803	Alguna/Buena	Alguna/Buena

c) Propiedades de adhesión de tazas multicapas

- 5 En esta prueba se determina por inspección visual la delaminación de las tazas multicapa que tienen dos capas de polipropileno que intercalan una capa de barrera preparadas tal como se ha descrito anteriormente en el punto (3e) y se clasifican en una de las cinco categorías de adhesión anteriores. Los resultados se enumeran en la Tabla 4.

Tabla 4: Propiedades de adhesión en tazas multicapa

Ejemplos	Capa de barrera	Capas de PP	Modificador en las capas de PP	Adhesión
E. C. 4	SP434	RJ370MO	---	Sin adhesión
Ej. 8	SP434	RJ370MO	10% en peso de E803	Muy buena adhesión
Ej. 9	SP434	RJ370MO	5% en peso de E803	Buena adhesión

10

d) Ventana de procesamiento para aplicaciones de moldeo por estiramiento y soplado

- 15 En esta prueba se ha determinado la ventana de procesamiento para moldeo por estiramiento y soplado de botellas multicapa. La ventana de procesamiento define de este modo el intervalo de temperatura en el que la muestra puede ser estirada sin producir fallos visibles. Las botellas se preparan a partir de las preformas de botella en la tabla 3 de acuerdo con el procedimiento del artículo (3d). Se puede observar que la ventana de procesamiento de los especímenes de nylon MXD-6 se solapa con la ventana de procesamiento de la composición de polipropileno, mientras que la ventana de procesamiento de los especímenes de EVOH SP434 no coincide con la de la composición de polipropileno. De este modo, para aplicaciones de moldeo por estiramiento y soplado las construcciones multicapa de capas de polipropileno y capas de nylon de la presente invención son especialmente adecuadas. Los resultados se enumeran en la Tabla 5.

20

Tabla 5: Propiedades de procesamiento y permeabilidad al oxígeno de preformas de botella multicapa

Ejemplos	Capa de barrera	Capa de PP	Modificador en la capa de PP	Solapamiento en las ventanas de procesamiento
E. C. 7	---	RF926MO	---	$\Delta 7^{\circ}\text{C}$
Ej. 10	SP434	RF926MO	10% en peso de E803	Ninguna
E. C. 5	SP434	RF926MO	10% en peso de PX6006	Ninguna
E. C. 6	SP434	RF926MO	10% en peso de E806	Ninguna
Ej. 11	MXD-6	RF926MO	10% en peso de E803	$\Delta 7^{\circ}\text{C}$

25 e) Fuerza de adhesión

- 30 Finalmente, en un prueba de sellado tal como se ha descrito anteriormente en el punto (1f) se puede observar que las películas multicapa con capas de polipropileno heterofásico según la presente invención muestran propiedades de adhesión comparables a las películas multicapa de la presente invención con capas de copolímero de propileno aleatorio. Los resultados que se enumeran en la Tabla 6.

Tabla 6: Prueba de sellado

Ejemplos	Capa de barrera	Capa de PP	Modificador en la capa de PP	Fuerza de separación [MPa] a la temperatura de sellado	
				230°C	200°C
Ej. 12	F101B	BJ345MO	2,5% en peso de E803	4,2	1,6
Ej. 13	F101B	BJ345MO	10% en peso de E803	3,7	2,9
Ej. 14	F101B	RJ370MO	10% en peso E803	5,4	3,3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Artículo multicapa que comprende, como mínimo, una capa (b) que comprende polímeros polares seleccionados de poliamida (PA), copolímeros de alcohol polivinílico (PVOH), copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) o mezclas de los mismos y, como mínimo, una capa (a) que comprende una composición de polipropileno que comprende
- 10 (A) un copolímero de propileno, en el que el componente (A) tiene un IF (230°C, 2,16 Kg) igual o superior a 10 g/10 min; y
 (B) un homopolímero o copolímero de propileno que incluye, como mínimo, un monómero polar en una cantidad del 1 al 30% en peso de la composición de polipropileno, en el que el componente (B) tiene un IF (190°C, 2,16 Kg) de 300 g/10 min a 1000 g/10 min.
- 15 2. Artículo multicapa, según la reivindicación 1, en el que el componente (A) tiene una densidad de 880 a 930 Kg/m³.
3. Artículo multicapa, según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el componente (A) es un copolímero de propileno aleatorio.
- 20 4. Artículo multicapa, según la reivindicación 3, en el que el copolímero aleatorio de propileno tiene una cantidad de unidades de comonómero del 0,1 al 10,0% en peso.
5. Artículo multicapa, según las reivindicaciones 3 ó 4, en el que las unidades de comonómero se seleccionan de entre el grupo que comprende etileno y alfa-olefinas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono.
- 25 6. Artículo multicapa, según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el componente (A) es un copolímero de propileno heterofásico que comprende una fase de matriz de homopolímero o copolímero de propileno y una fase de etileno-propileno elastomérica dispersada en la fase de matriz.
- 30 7. Artículo multicapa, según la reivindicación 6, en el que el copolímero de propileno heterofásico tiene una cantidad de solubles en xileno frío del 5 al 30% en peso.
8. Artículo multicapa, según las reivindicaciones 6 ó 7, en el que el copolímero de propileno heterofásico tiene una cantidad de unidades de comonómero de etileno del 5 al 30% en peso.
- 35 9. Artículo multicapa, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente (B) tiene una cantidad de unidades de monómero polar del 0,2 al 10% en peso.
- 40 10. Artículo multicapa, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero polar en el componente (B) es anhídrido maleico.
11. Artículo multicapa, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero comprendido en la, como mínimo, una capa (b) se selecciona de poliamida-6 (PA-6), poliamida-6-6 (PA-66), poliamida-12 (PA-12), poli-m-xilileno adipamida (nylon MXD6), poli-m-xilileno pimelamida (nylon MXD7), copolímeros de alcohol polivinílico (PVOH), copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH) o mezclas de los mismos.
- 45 12. Artículo multicapa, según las reivindicaciones anteriores, que comprende dos capas (a) intercalando la capa (b).
- 50 13. Artículo multicapa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende una capa (c) que comprende una composición de polipropileno que difiere de la composición de polipropileno de la capa (a) de manera que las capas (a) y la capa (c) intercalan a la capa (b).
14. Proceso para la producción del artículo multicapa, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, por medio de moldeo por inyección, moldeo por inyección y soplado o moldeo por inyección, estiramiento y soplado.