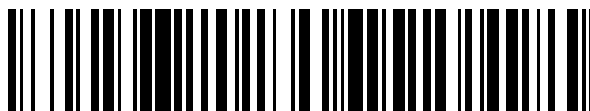


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 590**

51 Int. Cl.:

C09J 151/00 (2006.01)

B29C 47/06 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

C09J 123/12 (2006.01)

C09J 135/00 (2006.01)

C09J 167/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2008 E 08739240 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016 EP 2133397**

54 Título: **Composición de resina adhesiva y estratificado que usa la misma**

30 Prioridad:

30.03.2007 JP 2007093121

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

29.02.2016

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621, SAKAZU
KURASHIKI-SHI OKAYAMA 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

**IGARASHI, TAKEYUKI;
IKEDA, KAORU y
WATANABE, TOMOYUKI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 561 590 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 adhesiva y estratificado que usa la misma

5 La presente invención se refiere a una composición de resina adhesiva (A) para una composición de resina que comprende un copolímero de etileno-alcohol vinílico, la composición de resina adhesiva (A) se produce mezclando una resina que tiene un anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1) con un polímero de apertura de anillo o polímero de condensación (a2) que tiene un grupo hidroxilo o un grupo amino en ambos extremos o en un extremo; o injertando parcialmente el (a2) con el (a1). La presente invención también se refiere a un estratificado en el que una capa de resina polar (C) se estratifica con una capa de una poliolefina (D) o una resina recuperada (E) por medio de una capa de una composición de resina que comprende la composición de resina (A) y una poliolefina. La presente invención se refiere también a aplicaciones y procedimientos de producción del estratificado.

Antecedentes de la invención

15 Puesto que los recipientes plásticos compuestos de una resina termoplástica son excelentes en, por ejemplo, ligereza de peso, eficiencia económica, facilidad de procesado de la forma, resistencia al impacto, transparencia, capacidad de reutilización, estos se usan como recipientes para el envasado de alimentos y bebidas más ampliamente que los recipientes convencionales realizados en metal, vidrio o similares. En particular, puesto que los estratificados de una resina de poliolefina y un copolímero de etileno-alcohol vinílico (en lo sucesivo puede hacerse referencia a este como EVOH) o estratificados de una resina de poliolefina y una poliamida tienen baja permeabilidad al oxígeno y baja permeabilidad al vapor de agua, estos se usan ampliamente para, por ejemplo, recipientes de alimentos y medicamentos. Puesto que las crecientes demandas respecto al rendimiento durante un almacenamiento de larga duración, propiedades de seguridad e higiene y similares en alimentos y bebidas en los últimos años debidas a los estilos de vida diversificados, conciencia a la seguridad, y similares por parte de los consumidores, se usan preferiblemente recipientes realizados en estructuras multicapa que tienen una capa de un material de barrera.

20 Además, los recipientes plásticos tienen una importancia creciente en recipientes en los que es aplicable un procesado a alta temperatura para procesado en retorta (en lo sucesivo pueden denominarse sencillamente como "recipientes para retorta") con el propósito de esterilizar y almacenar, o calentar los contenidos en recipientes, en particular para alimentos y artículos médicos.

30 Sin embargo, una capa de resina de poliolefina y una capa de EVOH o nailon tienen poca adhesión entre sí. Por esta razón, normalmente estos se estratifican llevando a cabo un procedimiento de conformado por extrusión en el que, entre cada capa de resina, se dispone una capa intermedia que se adhiere a cada capa. Como ejemplos de resinas adhesivas para preparar dicha capa intermedia son bien conocidas resinas de poliolefinas según los documentos de patente 2 y 3 que se modifican por injerto con un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo. Como material del mismo tipo, también se conoce un copolímero de olefina-ácido carboxílico insaturado con un ácido carboxílico insaturado o derivado del mismo en la cadena principal.

35 Además, como procedimientos conocidos para mejorar la resistencia a la adhesión para resinas polares, el documento de patente 4 describe un procedimiento para añadir adicionalmente un polietileno de baja densidad a una resina de poliolefina modificada por injerto, el documento de patente 5 describe un procedimiento para añadir un elastómero basado en un compuesto hidrocarbonado y el documento de patente 6 describe un procedimiento para amasar en estado fundido una mezcla preparada de un copolímero de bloque de propileno-etileno, un copolímero al azar de etileno- α -olefina, un ácido carboxílico insaturado o derivado del mismo, y un peróxido orgánico.

40 Sin embargo, en dicha resina adhesiva y dicha estructura multicapa, llevar a cabo un procesado en retorta puede reducir la resistencia adhesiva entre una capa intermedia que comprende una resina adhesiva y una capa de resina de barrera, que puede dar lugar a pelado. Por otro lado, el uso preliminar de una resina adhesiva que tiene alta adhesión puede dar lugar a la aparición de irregularidades continuas en la interface, que pueden denominarse "piel de naranja", cuando se producen estratificados, por ejemplo, por coextrusión y así, a veces se deteriora la apariencia. Incluso cuando se usa, como capa adhesiva, las resinas de poliolefina modificadas por injerto según los documentos de patente 4 a 6 y una composición en la que se añade un tercer componente a las resinas de poliolefina modificadas por injerto según los documentos de patente 4 a 6, el rendimiento es insuficiente para cualquiera de las aplicaciones a temperatura normal, aplicaciones para el procesado en ebullición, y aplicaciones de procesado en retorta.

Documento de patente 2: JP 51-098784A

50 Documento de patente 3: JP 52-026548A

Documento de patente 4: JP 54-040113B

Documento de patente 6: JP 56-041205A

Descripción de la invención

Problema a resolver por la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar una resina adhesiva que tenga una adhesión suficiente con una resina polar en cualquiera de las aplicaciones a temperatura normal y aplicaciones de procesado en ebullición y en retorta, una composición de resina que comprende la resina adhesiva, y adicionalmente un estratificado con resina de poliolefina / polar que incluye la composición de resina como capa intermedia.

Medios para resolver el problema

Como resultado de concienzudos experimentos para conseguir los objetos descritos antes, los autores de la presente invención han encontrado que una composición de resina adhesiva (A) para una resina polar, en la que la composición de resina adhesiva (A) se produce mezclando una resina que tiene un componente de anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1) con un componente de polímero de apertura de anillo o polímero de condensación (a2), y en el que el componente (a1) es tal que el valor de ácido varía de 0,1 a 50 mg KOH/g con una solución de hidróxido de potasio / etanol, y el componente (a2) es tal que $y/(x + y) * 100$ es 10 o superior, donde x es una suma de altura de pico de los picos (1713 cm^{-1} , 1780 cm^{-1}) derivada de un grupo anhídrido de ácido es y es la altura de un pico (1740 cm^{-1}) derivada de un grupo éster, determinados todos los picos por medida de espectro de absorción de radiación infrarroja (IR) después del amasado en estado fundido de la composición de resina adhesiva (A) a $220 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos y posterior enfriado hasta temperatura ambiente, permite una elevada adhesión a composiciones de resina que comprenden EVOH en una capa intermedia. La composición de resina (A) se usa como una composición de resina diluida con la poliolefina (B). Los autores de la presente invención han encontrado que, cuando esta composición de resina adhesiva se usa para un estratificado que tiene una capa de la composición de resina (C) que comprende EVOH, se mantiene una elevada adhesión con una resina polar en cualquier aplicación de procesado en ebullición y en retorta, y así ha llegado a completarse la presente invención.

En otras palabras, la presente invención es una composición de resina adhesiva que comprende la composición de resina (A) y una poliolefina (B), y adicionalmente un estratificado de barrera a gas que tiene una capa de la resina polar (C) y una capa de la poliolefina (D) o de la resina recuperada (E) por medio de una capa de la composición de resina.

Efecto de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una resina o composición de resina en la que un polímero de apertura de anillo o polímero de condensación (a2) que tiene un grupo hidroxilo o un grupo amino en ambos extremos o en un extremo, que está presente en la composición de resina (A), y EVOH producen el efecto compatibilizador o de anclaje y, de este modo, es posible una elevada adhesión, que no se consigue por técnicas convencionales, en la capa intermedia entre una capa que comprende la composición de resina (A) y una capa de la resina polar (C).

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un estratificado con elevada adhesión a una capa de la composición de resina (C) que comprende EVH en cualquiera de las aplicaciones de procesado en ebullición y en retorta.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

La presente invención se refiere a composiciones de resina (A) adhesivas para resinas polares, en las que el componente (a2) siguiente se mezcla con una resina que tiene el componente (a1) siguiente o está injertada con el componente (a1), y la cantidad del componente (a1) satisface la condición (α) siguiente y la cantidad del componente (a2) satisface la condición (β) siguiente.

Componente (a1): un anhídrido de ácido carboxílico insaturado

Componente (a2): un polímero de apertura de anillo o un polímero de condensación, que tiene un grupo hidroxilo o un grupo amino en ambos extremos o en un extremo

Condición (α): un valor de ácido de 0,1 a 50 mg KOH/g con una solución de hidróxido de potasio / etanol.

Condición (β): $y/(x + y) * 100$ es 10 o superior, donde x es una suma de altura de pico de los picos (1713 cm^{-1} , 1780 cm^{-1}) derivada de un grupo anhídrido de ácido e y es la altura de un pico (1740 cm^{-1}) derivada de un grupo éster, determinados todos los picos por medida de espectro de absorción de radiación infrarroja (IR) después del amasado en estado fundido de la composición de resina adhesiva (A) a $220 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos y posterior enfriado hasta temperatura ambiente.

El anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1) es un compuesto que puede reaccionar con un grupo OH en EVOH para esterificación o transesterificación, y ejemplos de tales anhídridos de ácido carboxílico insaturado incluyen anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido 2,3-dimetilmaleico, anhídrido bromomaleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido dicloromaleico, anhídrido crotónico, anhídrido 3,4,5,6-tetrahidroftálico, anhídrido itacónico y anhídrido glutacónico. Entre estos, el más típico de producción es el anhídrido maleico.

La resina que tiene un anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1) puede ser una resina que tenga una estructura como un polímero de injerto en el que un anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1) es añadido por reacción de injerto, o una estructura de un copolímero de una α -olefina y un anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1), y ambas son aplicables a la presente invención.

5 Como resina para que sea un material principal para la estructura como un polímero de injerto, pueden usarse resinas basadas en compuestos hidrocarbonados. Las resinas basadas en compuestos hidrocarbonados en este contexto son resinas compuestas principalmente de carbono e hidrógeno, y también pueden tener grupos funcionales de, por ejemplo, uniones éter, grupos éster, y uniones amida, a no ser que el efecto de la presente invención esté inhibido. Desde la perspectiva de la elevada estabilidad de resinas termoplásticas maleadas y evitando la reacción e interacción con aditivos y similares comprendidos en las composiciones de resina, normalmente se usan resinas hidrocarbonadas que no tienen tales grupos funcionales.

10 Ejemplos de dichas resinas basadas en compuestos hidrocarbonados incluyen las siguientes: polímeros de α -olefina tales como polietileno, polipropileno, polibuteno, poli(4-metil)penteno, polihexeno, poliocteno, polideceno y dodeceno; copolímeros al azar compuestos de α -olefina que son materias primas para los polímeros citados antes, tales como copolímeros de etileno-propileno, etileno-buteno y propileno-buteno; y además polímeros de bloque en los que poliestireno está unido a los polímeros o copolímeros descritos antes como un polímero de bloque, tal como copolímeros tribloque de estireno-(etileno-buteno)-estireno, y copolímeros tribloque de estireno -(isopreno-propileno)-estireno. Puesto que estos polímeros y copolímeros tienen una estructura que reaccionará con un anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1), estas no están sujetas a limitación en las propiedades físicas y estructuras químicas para su uso y, además, puede aplicarse bien un único tipo de ellas o una mezcla de ellas.

20 Una resina basada en compuestos hidrocarbonados usada preferiblemente en particular para la aplicación de retorta es polipropileno debido a que el punto de fusión supera la temperatura de procesado en retorta habitual de 120 °C y teniendo en cuenta la producción. Sin embargo, para aplicaciones que no requieren resistencia al tratamiento en retorta, se usan también preferiblemente polietileno o copolímeros tales como copolímeros tribloque de estireno-(etileno-buteno)-estireno y similares teniendo en cuenta la flexibilidad y producción.

25 Además, dicha resina basada en compuestos hidrocarbonados tampoco tiene problemas en comprender un copolímero con un compuesto de dieno, tal como isopreno, butadieno u octadieno, o un compuesto que contenga un grupo aromático o un grupo funcional, tal como estireno, acrilonitrilo o acetato de vinilo en forma de un copolímero con una α -olefina. Por otro lado, también pueden aplicarse polímeros de metatesis, tales como polioctenileno, polímeros de metatesis de apertura de anillo de ciclooctadieno, y similares. Sin embargo, puesto que la estabilidad térmica se deteriora cuando en la cadena principal de la poliolefina están contenidos muchos dobles enlaces, se prefiere que los dobles enlaces estén hidrogenados para mejorar la estabilidad térmica en la aplicación de la resina adhesiva de la presente invención.

30 Una de las características en la presente invención es que un polímero de apertura de anillo o un polímero de condensación (a2) que tiene un grupo hidroxilo o un grupo amino en ambos extremos o en un extremo se hace reaccionar parcialmente con un anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1). El polímero (a2) tiene la función de ayudar en la adhesión con una composición de resina que comprende EVOH por la afinidad a EVOH. Debido a esta función, la función adhesiva es más excelente que la de las resinas adhesivas para resinas polares, en general denominadas como poliolefina maleada. Por consiguiente, se requiere que el polímero (a2) tenga una estructura que permita tanto la reacción con un anhídrido de ácido como la compatibilidad con una composición de resina que comprende EVOH y, por tanto, es fundamental que esta tenga uno o más tipos de grupos funcionales que reaccionen con un anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1). Puede usarse no solo un tipo de dicho polímero de apertura de anillo o polímero de condensación (a2) que tiene un grupo hidroxilo o un grupo amino en ambos extremos o en un extremo, sino también dos o más tipos de estos en combinación, dependiendo de las aplicaciones.

35 Ejemplos del polímero de apertura de anillo o polímero de condensación que tiene un grupo hidroxilo en ambos extremos o en un extremo incluyen los siguientes compuestos representativos: poliglicoles tales como polietilenglicol, polipropilenglicol, y similares, que se obtienen polimerizando glicol de alcohol bivalente tal como etilenglicol, propilenglicol, o similares; poliglicoles en los que un extremo no tiene un grupo hidroxilo, tales como poliglicol éter que se obtienen rematando un extremo con éter, por ejemplo, monometil éter de polietilenglicol y monoetil éter de polietilenglicol, y poliglicol éster, por ejemplo, monoacetato de etilenglicol, monoacetato de dietilenglicol, monoacetato de trietilenglicol y monoacetato de polietilenglicol; productos que tienen uno o más grupos hidroxilo en la cadena de poliolefina, tales como productos parcialmente saponificados de copolímeros de etileno-acetato de vinilo, y productos parcialmente saponificados de copolímeros de acetato de vinilo. Tales ejemplos también incluyen poliésteres que tienen un extremo parcialmente modificado para que sea un alcohol y resinas epoxídicas parcialmente modificadas para que sean un alcohol. Entre estos, se prefiere que poliglicoles que tienen un grupo hidroxilo en ambos extremos o en un extremo tengan buena afinidad con resinas polares y tengan una estructura que no inhiba la adhesión.

40 Ejemplos del polímero de apertura de anillo o polímero de condensación que tiene un grupo amino en ambos extremos o en un extremo incluyen polietilenoimina y poliamida que tiene un grupo funcional en un extremo que puede hacerse reaccionar con un grupo anhídrido de ácido. En una estructura de polietilenoimina, un ejemplo de polietilenoimina incluye uno en el que la razón de amina primaria, que se hace reaccionar con un anhídrido de ácido carboxílico

insaturado (a1) en la presente invención para obtener el efecto de la invención y puede posiblemente inhibir la adhesión de forma opuesta, es 50 % o inferior con respecto a la amina total. Además, ejemplos de la polietilenoimina también incluyen derivados de polietileno obtenidos llevando a cabo la reacción, con amina, de aldehído, cetona, éster, haluro de alquilo, isocianato y cetonas α,β insaturadas, por ejemplo. La estructura de la cadena principal de la poliamida no está particularmente limitada, y ejemplos de la poliamida incluyen nailon 6, nailon 6,6, nailon 6,10, nailon 11, nailon 12, copolímeros de nailon que comprenden dos o más tipos de componentes de los cuales están compuestos cualquiera de los nailones anteriores, y similares.

El procedimiento de llevar a cabo la reacción de un polímero de apertura de anillo o polímero de condensación (a2) que tiene un grupo hidroxilo o un grupo amino en ambos extremos o en un extremo a un anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1) no está limitado de modo particular, y puede ser cualquiera de los siguientes procedimientos: un procedimiento de llevar a cabo la reacción del anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1) con una resina basada en un compuesto hidrocarbonado, y a continuación llevar a cabo la reacción con el polímero (a2); un procedimiento de llevar a cabo la reacción del polímero (a2) parcialmente con el anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1) añadido a la resina basada en un compuesto hidrocarbonado mientras se retira el anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1) sin reaccionar, cuando se lleva a cabo la reacción del anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1) con una resina basada en un compuesto hidrocarbonado; y adicionalmente un procedimiento de mezclar el anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1) y el polímero (a2) con una mezcladora o similar mientras estos están todavía sin fundir, y a continuación llevar a cabo la reacción haciendo uso de la fusión cuando se fabrica un estratificado.

La cantidad del anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1) presente en la composición de resina (A) en la presente invención varía preferiblemente de 0,1 a 50 mg KOH/g en términos de valor de ácido con una solución de hidróxido de potasio / etanol (Condición (α)), y más preferiblemente de 0,5 a 45 mg KOH/g. La adhesión con EVOH es insuficiente en caso de 0,1 mg KOH/g o inferior, mientras que en caso de 50 mg KOH/g o superior, la estabilidad térmica se deteriora debido a la reticulación en las resinas (A), provocando rigidez en la superficie de la película, deterioro del color y, además, una disminución de la resistencia adhesiva.

En la presente invención, la Condición (β), que significa la cantidad de polímero de apertura de anillo o polímero de condensación (a2) que tiene un grupo hidroxilo o un grupo amino en ambos extremos o en un extremo, es una cantidad determinada tras garantizar la Condición (α), que muestra la cantidad el anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1), que es la que reacciona en el sitio con EVOH. Es decir, donde x se define como una suma de altura de pico de los picos (1713 cm^{-1} , 1780 cm^{-1}) derivada de un grupo anhídrido de ácido e y se define como un pico (1740 cm^{-1}) derivado de un grupo éster, todos los picos por espectro IR, $y/(x + y)*100$ es preferiblemente 10 (%) o superior, más preferiblemente 15 o superior, e incluso más preferiblemente 20 o superior. Puesto que los grupos anhídrido de ácido pueden verse afectados por, por ejemplo, éter o amina secundaria para hacer los picos menos detectables por el espectro IR, el valor obtenido por $y/(x+y)*100$ no es un valor numérico que represente la cantidad de grupos anhídrido de ácido / la cantidad de grupos éster presentes en el esqueleto en realidad, y por otro lado, no existe un límite superior debido a que no puede detectarse ningún pico en absoluto para el grupo anhídrido de ácido. El valor obtenido por $y/(x + y) *100$ es un valor predeterminado por la cantidad del anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1), que es la que reacciona en el sitio con EVOH, y la cantidad, la estructura, el peso molecular, y similares, del polímero de apertura de anillo o polímero de condensación (a2) que tiene un grupo hidroxilo o un grupo amino en ambos extremos o en un extremo en la presente invención, y no se encuentra efecto en un caso de menos de 10 en la presente invención que exhiba el efecto del polímero de apertura de anillo o polímero de condensación (a2) que tiene un grupo hidroxilo o un grupo amino en ambos extremos o en un extremo.

Las composiciones de resina (A) de la presente invención pueden producirse mezclando el polímero de apertura de anillo o polímero de condensación (a2) que tiene un grupo hidroxilo o un grupo amino en ambos extremos o en un extremo y el anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1), en una determinada razón de la cantidad del polímero (a2) añadida y el número de moles de todos los grupos hidroxilo o grupos amino que van a reaccionar con el componente (a1), o por reacción de injerto del polímero (a2) con el componente (a1). La cantidad del polímero (a2) a añadir en la presente invención, es, independientemente del tipo del grupo hidroxilo o el grupo amino, preferiblemente de 0,5 a 20 % en moles y, más preferiblemente de 1 a 18 % en moles, relativa al anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1). El efecto del polímero (a2) no se presenta en un caso de menos de 0,2 % en moles, mientras que el efecto tiende a reducirse en caso de superar 20 % en moles. Es de suponer que la razón es porque el aumento en la cantidad del polímero (a2) inhibe la adhesión del (a1) con resinas polares.

Cuando se añade el polímero de apertura de anillo o polímero de condensación (a2) que tiene un grupo hidroxilo o un grupo amino en ambos extremos o en un extremo, se añade adicionalmente un metal alcalino, tal como acetato de potasio, hidróxido de potasio o hidrógenocarbonato de sodio, como un acelerante según sea necesario, y se requiere añadir una mayor cantidad de dicho acelerante para una gran cantidad del polímero de apertura de anillo o polímero de condensación (a2) que tiene un grupo hidroxilo o un grupo amino en ambos extremos o en un extremo, mientras que el aumento en la cantidad a añadir causa un fácil deterioro del color debido a, por ejemplo, deterioro de PP y así deteriora la procesabilidad. Desde el punto de vista de la procesabilidad, la cantidad a añadir del polímero de apertura de anillo o polímero de condensación (a2) que tiene un grupo hidroxilo o un grupo amino en ambos extremos o en un extremo es, aunque varía dependiendo de la estructura final, el peso molecular, y similares, preferiblemente de 0,5 a 15 % en moles y más preferiblemente de 2 a 10 % en moles relativa al anhídrido de ácido carboxílico insaturado (a1).

El polímero de apertura de anillo o polímero de condensación (a2) que tiene un grupo hidroxilo o un grupo amino en ambos extremos o en un extremo, que aporta el efecto de ayudar en la adhesión con resinas polares en la presente invención, tiene un peso molecular promedio en peso (en lo sucesivo, puede referirse como Mn, o simplemente como peso molecular) de preferiblemente 400 a 20000. No se presenta efecto en un caso de menos de 400 debido a que las cadenas moleculares son demasiado cortas, mientras que se produce una disminución en la resistencia adhesiva en un caso de superar 20000, que se considera que es porque las cadenas moleculares demasiado largas inhiben el efecto de la adhesión. El peso molecular varía más preferiblemente en el intervalo de 600 a 15000.

La composición de resina (A) en la presente invención deseablemente tiene una velocidad de flujo del fundido (en lo sucesivo denominado MFR) a 190 °C de 1 a 200 cuando se usa para aplicaciones como una resina adhesiva con una composición de resina que comprende EVOH. La dispersabilidad en la poliolefina (B), con la cual se diluye la composición de resina (A), es insuficiente en caso de que el MFR sea menor de 1, mientras que la composición de resina (A) está dispersada de forma demasiado fina en caso de más de 200, y en cualquier caso, la resistencia adhesiva con resinas polares se ve gravemente reducida. En caso de uso para aplicaciones diferentes de una resina adhesiva, tal como un compatibilizador o un modificador para una resina polar, el MFR se determina de acuerdo con propiedades de la resina polar y así, el MFR no está limitado al intervalo de 3 a 200.

La presente invención es una composición de resina que comprende la composición de resina (A) y la poliolefina (B). Con más detalle, la presente invención es una composición de resina adhesiva para la resina (C), en la que la composición de resina (A):poliolefina (B) varía de 2:98 a 40:60, donde la composición de resina tiene un valor de ácido de 0,1 a 4 mg KOH/g con una solución de hidróxido de potasio / etanol.

Con la composición de resina que comprende la composición de resina (A) y la poliolefina (B), pueden mezclarse antioxidantes, plastificantes, pigmentos, estabilizadores térmicos, absorbedores UV, agentes antiestáticos, lubricantes, colorantes, cargas y otras resinas, a no ser que se vea inhibido el efecto de la invención.

El procedimiento de mezcla de la composición de resina (A) y la poliolefina (B) no está limitado de forma particular siempre que estas estén mezcladas de modo uniforme. Es decir, puede mezclarse en seco, en el que estas se mezclan aun en forma de un sólido, o puede mezclarse en estado fundido en el que una mezcla obtenida por mezclado en seco se peletiza con una extrusora en estado fundido. Como forma de mezcla en estado fundido, existen procedimientos de uso, por ejemplo, una mezcladora de cintas, una mezcladora, una coamasadora, una peletizadora, un cilindro de mezcla, una extrusora y un mezclador intensivo. Entre estos, se usan preferiblemente extrusoras de husillo único o de doble husillo en vistas a simplificar procedimientos y costes. Aunque la temperatura para la mezcla se selecciona según sea apropiado dependiendo de, por ejemplo, las propiedades del instrumento y los tipos y razones de mezcla de las resinas, con frecuencia está en el intervalo de 150 a 300 °C. Para conformar una estructura multicapa, también puede llevarse a cabo un amasado en estado fundido con una extrusora provista con una máquina de conformado.

Se requiere que la poliolefina (B) tenga propiedades y condiciones que puedan formar un estratificado, y pueden ser las resinas basadas en compuestos hidrocarbonados citadas y los ejemplos de la resina que va a ser material principal cuando están estructuradas como el anterior polímero de injerto, y pueden ser también un tipo único o dos más tipos de tales resinas basadas en compuestos hidrocarbonados. No obstante, cuando se usa el estratificado como recipientes para envasado para uso en retorta, se usa preferiblemente una composición que comprende un polipropileno de 50 % o superior. Como ejemplo de uso de dos o más tipos de poliolefinas, pueden ser ejemplos representativos composiciones de resina en las que se usa un polipropileno como materia prima principal para producir la composición de resina (A) y la poliolefina (B) para diluir la composición de resina (A), y además se mezcla como una segunda poliolefina un elastómero termoplástico, tal como copolímeros de etileno-propileno, que son técnicas conocidas, que mejoran la resistencia adhesiva con resinas polares, la apariencia del estratificado y la facilidad para conformar el estratificado. Además, con la poliolefina (B) pueden mezclarse otras resinas, a no ser que esté inhibido el efecto de la presente invención. Por ejemplo, mezclando una pequeña cantidad de polietileno, puede ajustarse la propiedad mecánica de un producto conformado. Por otro lado, mezclando un componente de caucho, tal como el denominado HIPS (poliestireno de alto impacto), también puede mejorarse la resistencia al impacto.

El polipropileno no está limitado de forma particular siempre que sea un polímero que tenga propileno como unidad constituyente principal, y normalmente es un polímero que comprende un 50 % en peso o más de unidades de propileno. Pueden usarse otras homopolímeros distintos de propileno, copolímeros con otros comonomeros, tales como copolímeros de etileno-propileno y copolímeros de propileno- α -olefina. Dicho copolímero con frecuencia tiene una buena adhesión entre capas al comparar con homopolímeros. Por otro lado, dicho copolímero tiene menor rigidez y un menor punto de fusión al comparar con homopolímeros, de modo que se usa de acuerdo con aplicaciones que tienen esto en cuenta. Dicho polipropileno tiene preferiblemente un punto de fusión de 115 a 190 °C, y considerando la capacidad de tratamiento en retorta, más preferiblemente a 120 °C o superior, e incluso más preferiblemente a 140 °C o superior.

El tipo de elastómero termoplástico mezclado como segunda poliolefina no está limitado de forma particular, y es posible usar elastómeros basados en poliolefina, elastómeros basados en poliestireno, elastómeros basados en poliuretano, elastómeros basados en poliéster, elastómeros basados en poliamida y similares. No obstante, entre estos, considerando la compatibilidad con la poliolefina como (a2), los costes y similares, se prefieren elastómeros

basados en poliolefina o elastómeros basados en poliestireno, y los más adecuados son elastómeros basados en poliolefina.

Como el elastómero basado en poliolefina puede usarse cualquiera de los elastómeros basados en polietileno y elastómeros basados en polipropileno. En este contexto, elastómeros basados en polietileno se refiere a elastómeros que incluyen un 50 % en peso o más de etileno, y elastómeros basados en polipropileno se refiere a elastómeros que incluyen un 50 % en peso o más de propileno. Entre estos, se usan preferiblemente elastómeros basados en etileno, y es posible usar productos obtenidos por copolimerización de etileno con monómeros capaces de polimerización, tales como α -olefina, acetato de vinilo y met(acrilato) de alquilo. En particular, se prefiere que los copolímeros de etileno- α -olefina tengan una densidad menor de $0,89 \text{ g/cm}^3$. El efecto de mejorar la adhesión no es suficiente en caso de una densidad de $0,89 \text{ g/cm}^3$ o superior, y la densidad es más preferiblemente $0,885 \text{ g/cm}^3$ o inferior. Por el contrario, la densidad es normalmente $0,85 \text{ g/cm}^3$ o superior. Copolímeros de etileno- α -olefina particularmente preferidos son copolímeros de etileno-propileno y copolímeros de etileno-1-buteno. Ejemplos de elastómeros basados en poliestireno incluyen copolímeros de bloque de estireno (hidrogenado)-dieno-estireno y similares.

La temperatura de reblandecimiento Vicat (medida según JIS K 7206) de dicho elastómero termoplástico es preferiblemente de 40 a 80 °C. Se supone que el uso de un elastómero termoplástico que tiene una temperatura de reblandecimiento relativamente baja provoca cambio en la distribución de cada componente en la composición de resina (A) cuando se calienta en, por ejemplo, procesado en retorta o procesado secundario, lo cual da como resultado una mejora en la resistencia de la adhesión después del procesado en retorta. Cuando la temperatura de reblandecimiento Vicat es menor de 40 °C, la resistencia de adhesión puede no ser suficiente a temperaturas de operación, y la temperatura de reblandecimiento Vicat es más preferiblemente de 50 °C o superior. Por otro lado, cuando la temperatura de reblandecimiento Vicat es mayor de 80 °C, la adhesión entre capas puede reducirse, y la temperatura de reblandecimiento Vicat es más preferiblemente de 75 °C o inferior.

La velocidad de flujo del fundido (a 190 °C, bajo una carga de 2160 g) del elastómero termoplástico es preferiblemente de 0,2 a 30 g/10 min. Cuando la velocidad de flujo del fundido está incluida en dicho intervalo, la dispersabilidad de cada componente de resina en la composición de resina (A) se vuelve adecuada. La velocidad de flujo del fundido es más preferiblemente de 0,3 g/10 min o superior. La velocidad de flujo del fundido es más preferiblemente de 20 g/10 min o inferior.

Cuando se usa una composición de resina (A) como composición de resina adhesiva para EVOH, la razón de la composición de resina (A) respecto a la poliolefina (B) es preferiblemente de 2:98 a 40:60. La resistencia de adhesión no funciona suficientemente cuando la composición de resina (A) es menor de 2 % en peso, mientras que, cuando es mayor de 40 % en peso, la resistencia de adhesión disminuye bruscamente debido a la reticulación en los polímeros de injerto y además se generan ojos de pez y piel de naranja durante la producción del estratificado.

Cuando se usa la composición de resina (A) como una composición de resina adhesiva para la resina polar (C), la mezcla de la composición de resina (A) y la poliolefina (B) tiene preferiblemente un valor de ácido de 0,1 a 4 mg KOH/g con una solución de hidróxido de potasio / etanol. La resistencia de adhesión no funciona suficientemente en un caso de menor de 0,1 mg KOH/g, mientras que la resistencia de adhesión disminuye, lo que se supone que está provocado por la reticulación en la composición de resina (A), en caso de superar 4 mg KOH/g.

En la presente invención, la composición de resina que comprende la composición de resina (A) y la poliolefina (B) se usa como una capa intermedia para un estratificado entre la resina polar (C) y la resina de capa externa (D) o resina recuperada (E). Una aplicación preferida de la composición de resina (A) de la presente invención es una resina adhesiva, y preferiblemente se usa como una resina adhesiva para adherirse a una capa de resina de barrera y una capa de poliolefina. Una realización preferida de la presente invención es una estructura multicapa en la que una resina polar (C) y una resina de capa externa (D) están estratificadas por medio de una capa de la composición de resina (A). El uso de la composición de resina (A) como una resina adhesiva permite obtener un estratificado que tiene buena adhesión entre capas. La estructura de dicho estratificado no está limitada siempre que este tenga una capa de la composición de resina que hace contacto con una capa de la resina polar (C) en la interfase, y siempre que la capa de la composición de resina que comprende la resina (A) no se pele fácilmente de la capa que está haciendo contacto con la cara opuesta de la capa de la resina polar (C) de acuerdo con aplicaciones.

Los estratificados obtenidos por la presente invención contienen una capa de la resina polar (C). Puesto que una capa realizada en una composición de resina que comprende EVOH, que es una de las resinas polares (C), tiene una baja permeabilidad al oxígeno y baja permeabilidad al vapor de agua, los estratificados obtenidos por la presente invención pueden usarse para una amplia gama de aplicaciones, tales como depósitos de gas, balones para gases, tuberías, materiales para envasado de alimentos, medicamentos y productos químicos. Puesto que la poliamida es excelente en cuanto a la resistencia térmica y resistencia al desgaste, los estratificados también pueden usarse para aplicaciones, tales como recipientes para retorta y películas. La composición de resina que comprende EVOH es un EVOH (c1) solo, o resinas que tienen el EVOH (c1) como componente mayoritario y se mezclan con, para dar resistencia al procesado en retorta, poliamida o EVOH reticulado, o para promover la flexibilidad, plastificantes, resinas que tienen un velocidad de cristalización reducida realizados en EVOH modificado, o un (c2).

El EVOH (c1) usado para los estratificados de la presente invención puede producirse por procedimientos conocidos

de copolimerización de etileno y éster de vinilo con un iniciador de radicales y posteriormente la saponificación en presencia de un catalizador de alquilo. Ejemplos de tales ésteres vinílicos incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, pivalato de vinilo, caprato de vinilo, benzoato de vinilo y similares. Entre tales ésteres vinílicos, solo puede usarse un tipo y pueden usarse dos o más tipos en combinación. Entre estos, se prefiere acetato de vinilo.

5 A no ser que el objeto de la presente invención esté inhibido, la copolimerización puede llevarse a cabo también en presencia de otros componentes copolimerizables. En este contexto, tales otros componentes incluyen los siguientes: monómeros basados en olefinas tales como propileno, 1-buteno e isobuteno; monómeros basados en acrilamida tales como acrilamida, N-metilacrilamida, N-etilacrilamida y N,N-dimetilacrilamida; monómeros basados en metacrilamida tales como metacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilacrilamida y N,N-dimetilmetacrilamida; monómeros basados en vinil éter tales como metil vinil éter, etil vinil éter, n-propil vinil éter, isopropil vinil éter, terc-butil vinil éter y dodecil vinil éter; alcohol alílico; viniltrimetoxisilano; N-vinil-2-pirrolidona; y similares. Estos no tienen grupos funcionales de al menos un tipo seleccionados del grupo que consiste en un grupo ácido borónico y grupos que contienen boro capaces de convertirse en un grupo ácido borónico en presencia de agua.

10 Aunque el contenido en etileno del EVOH (c1) no está limitado de forma particular, este es preferiblemente de 5 a 60 % en moles. Cuando el contenido en etileno es menor de 5 % en moles, la estabilidad térmica puede llegar a ser insuficiente, y más preferiblemente es de 15 % en moles o más, e incluso más preferiblemente de 20 % en moles o más. Por otro lado, cuando el contenido en etileno supera el 60 % en moles, las propiedades de barrera pueden llegar a ser insuficientes, y más preferiblemente es de 55 % en moles o menos, e incluso más preferiblemente de 50 % en moles o menos. El grado de saponificación del EVOH (c1) normalmente es de 80 a 100 % en moles, preferiblemente de 90 a 100 % en moles, más preferiblemente de 95 a 100 % en moles, incluso más preferiblemente de 98 a 100 % en moles, y lo más preferiblemente de 99 a 100 % en moles. Cuando el grado de saponificación es bajo, las propiedades de barrera del EVOH (c1) pueden llegar a ser insuficientes o la estabilidad térmica durante el moldeo en estado fundido puede llegar a ser insuficiente.

25 Puesto que una de las características de las composiciones de resina y los estratificados de la presente invención es el mantenimiento o mejora de la adhesión después del procesado en retorta, la resina polar (C) está realizada preferiblemente de una composición de resina que comprende de 3 a 50 partes en peso de una poliamida (c2) en términos de 100 partes en peso del EVOH (c1) con el fin de mantener las propiedades de barrera a gas del EVOH. Mezclar la poliamida (c2) permite mejorar la resistencia a la retorta de la capa de la resina polar (C). En el caso de que la poliamida (c2) se mezcle a menos de 3 partes en peso, la resistencia a la retorta puede llegar a ser insuficiente, y la cantidad más preferiblemente es de 5 partes en peso o más, e incluso más preferiblemente 7 partes en peso o más. Por otro lado, en caso de que la poliamida (c2) se mezcle a más de 50 partes en peso, las propiedades de barrera a gas pueden deteriorarse y la adhesión de la capa intermedia puede reducirse, y la cantidad más preferiblemente es de 30 partes en peso o menor, e incluso más preferiblemente 25 partes en peso o menor. El tipo de la poliamida (c2) no está limitado de forma particular, y ejemplos de la poliamida (c2) incluyen los siguientes: nailon 6, nailon 6,6, nailon 6,10, nailon 11, nailon 12, y otros copolímeros de nailon que comprenden dos o más tipos de componentes, de los cuales está compuesto cualquiera de los nailones anteriores.

35 La velocidad de flujo del fundido (MFR) (a 190 °C, bajo una carga de 2160 g) de la composición de resina que comprende el EVOH es preferiblemente de 0,1 a 16 g/10 min, más preferiblemente de 0,3 a 14 g/10 min, e incluso más preferiblemente de 0,5 a 12 g/10 min. No obstante, para tales resinas que tienen un punto de fusión de aproximadamente 190 °C o que superan 190 °C, se define una MFR como un valor obtenido midiendo una pluralidad de temperaturas del punto de fusión o superiores bajo una carga de 2160 g, representando los resultados con la inversa de temperaturas absolutas como abscisas frente a los logaritmos de MFR como ordenadas en un gráfico semilogarítmico y luego extrapolando hasta 190 °C.

45 Ejemplos de la poliamida, que es una de las resinas polares (C), incluyen nailon 6, nailon 6,6, nailon 6,10, nailon 11, nailon 12, y otros copolímeros de nailon que comprenden dos o más tipos de componentes de los cuales están compuestos cualquiera de los nailones anteriores, y cada uno de ellos es aplicable. Además, la viscosidad relativa de la poliamida en la presente invención es preferiblemente de 1,5 a 8,0, y más preferiblemente de 2,0 a 7,0.

50 Un ejemplo de la resina de capa externa (D) incluye una capa que tiene poliolefina como componente mayoritario. Dicha poliolefina puede ser los polímeros citados como los ejemplos de la poliolefina (B), y aunque puede usarse de acuerdo con las aplicaciones cualquiera de un tipo de estas o dos o más tipos de estas en combinación, se aplica polipropileno cuando se considera la resistencia a la retorta.

55 La resina recuperada (E) es una resina termoplástica que comprende de 0,1 a 100 % en peso de un producto molido de un estratificado que comprende al menos una capa de EVOH. Tampoco hay problema en incluir porciones de recortes sobrantes mientras que se procesa un estratificado para preparar un producto conformado interpuesto entre la capa de poliolefina y la capa de resina adhesiva con el fin de reducir la carga medioambiental. Con la resina recuperada (E), también pueden mezclarse adicionalmente cargas o diversos aditivos.

El procedimiento de producción de un estratificado de la presente invención puede adoptar procedimientos conocidos, y es posible usar un procedimiento tal como coextrusión, coinyección, o revestimiento por extrusión. Desde el punto de vista de versatilidad y adhesión, son útiles la coextrusión y la coinyección. Cuando se usa coextrusión o coinyección,

es posible alimentar cada una de la resina polar (C), la resina de capa externa (D) o la resina recuperada (E), y la composición de resina (A) a la máquina conformadora.

5 La constitución de la capa del estratificado en la presente invención no está limitada de forma particular siempre que una capa de resina polar (C) y una capa de resina de capa externa (D) se estratifiquen entre sí por medio de las resinas adhesivas (A + B). Ejemplos de la constitución de capas incluyen C/A+B/D, D/A+B/C/A+B/D, D/A+B/C/A+B/T, D/A+B/C/T, y similares. Aquí, A+B, la capa C, D y T representan respectivamente una capa de la composición de resina (A + B), una capa de la resina polar (C), una capa de la poliolefina (D) o la resina de capa externa (E), y una capa de una resina termoplástica distinta de estas. La capa D puede estar constituida por una pluralidad de capas, y, por ejemplo, puede estar compuesta de una capa de la resina de capa externa (D) y una capa de la resina de capa externa (E). La resina polar (C) puede estar formada también en una estructura bicapa, tal como una composición de resina que comprende poliamida/EVOH. Dicho estratificado puede tener además capas de una lámina metálica, tela, resinas distintas de la resina polar (C), la resina de capa externa (D) y la composición de resina (A + B), y similares. El grosor de las capas individuales de la estructura multicapa puede estar seleccionado opcionalmente, lo que permite que el grosor total de la estructura multicapa esté dentro de un intervalo deseado.

15 Los estratificados obtenidos por la presente invención se caracterizan en la resistencia a la adhesión mejorada más que la de las composiciones de resina adhesivas usando poliolefina maleada convencional. En particular, bajo las condiciones de ebullición y retorta, la resistencia de adhesión no se mejora convencionalmente, y tiende a disminuir en algunos casos, mientras que se encuentra en la presente invención un efecto de mantener o mejorar la resistencia de adhesión compatibilizando la resina polar con las porciones hidrófilas de la poliolefina maleada modificada.

20 La presente invención se describe incluso más específicamente a continuación por medio de Ejemplos y Ejemplos comparativos. Se apreciará, sin embargo, que el ámbito de la presente invención no está limitado a estos Ejemplos.

En los siguientes Ejemplos, las condiciones (α) y (β), y la MFR de las composiciones de resina adhesivas (A) se determinaron por los procedimientos siguientes.

[Condición (α)]

25 Se disolvió un gramo de una muestra en 80 ml de xileno y se trituró con 0,05 mol/l (litro, lo mismo a continuación) de una solución de hidróxido de potasio / etanol para determinar el valor de ácido y la cantidad del anhídrido de ácido a partir del valor de valoración por la siguiente fórmula.

[Valor de ácido (mg KOH/g)]

El valor de ácido se calculó por la siguiente fórmula de cálculo.

30 $(\text{Valor de valoración (ml)} - \text{Valor blanco (ml)}) \times 56,1 \times 0,05 \times (\text{Factor de corrección de hidróxido de potasio en solución de etanol}) / \text{masa (mg)}$

[Condición (β)]

35 Se amasó en estado fundido una muestra a 220 °C durante 5 minutos y se enfrió hasta temperatura ambiente, y a continuación se midió el espectro de absorción de radiación infrarroja con un IR microscópico (AutoIMAGE, SpectrumOne) fabricado por Perkin Elmer Co., Ltd. Entre el espectro de absorción de radiación infrarroja obtenido, donde x se define como una suma de altura de pico de los picos (1713 cm^{-1} , 1780 cm^{-1}) derivados del grupo anhídrido de ácido e y se define como una altura de un pico (1740 cm^{-1}) derivado del grupo éster, la Condición (β) se determinó por la siguiente fórmula de cálculo.

Pseudorazón (%) de éster / ácido carboxílico + anhídrido de ácido = $y/x \times 100$

40 [MFR de la Resina (A)]

La MFR de la resina (A) se midió basándose en la norma JIS K 7210.

Ejemplo 1

45 Se cargaron en un matraz separado de 5000 ml seiscientos gramos de un polipropileno (E-105GM, producido por Idemitsu Kosan Co., Ltd., MFR (a 230 °C, durante 10 minutos) = 0,5, homopolipropileno), 69,91 g de un anhídrido maleico, y 2000 g de un terc-butil benceno y se purgó con una atmósfera de nitrógeno, y a continuación se disolvió el polipropileno a 160 °C. Después de la disolución, se añadieron 10,21 g de un peróxido de di-terc-butilo a 100 g de un terc-butil benceno, y se hicieron reaccionar durante dos horas mientras se agitaba. Seguidamente, el líquido de reacción se tomó para agitarlo a temperatura ambiente y de este modo se precipitó una resina en polvo. El polvo resultante se lavó con acetona y seguidamente se secó a vacío proporcionando de este modo 660,3 g de un polipropileno maleado (muestra 1) de polvo blanco con un valor de ácido de 22,4 (valor de ácido parcial, mg KOH/g).

50 Con 200 g de la muestra 1 resultante medidos, se cargaron 400 g de un xileno, 13,67 g de un polietilenglicol (PEG 6000 producido por Sanyo Chemical Industries, Ltd., peso molecular = 8200), 0,19 g de un acetato de potasio, y 1 g de un

ácido acético en un matraz separable de 2000 ml y se purgó con una atmósfera de nitrógeno, y seguidamente se disolvió el polipropileno agitando a 160 °C durante 20 minutos. Seguidamente, se instaló un aparato de destilación en un recipiente de reacción para destilar el ácido acético y el xileno. Después de esto, se tomó el líquido de reacción y se agitó a temperatura ambiente, y de este modo precipitó una resina en polvo. El polvo resultante se lavó con acetona y luego se secó a vacío, proporcionando de este modo 212,5 g de un polipropileno maleado parcialmente modificado con polietilenglicol (muestra 2) de polvo amarillo claro. Con la muestra 2, el valor para la Condición (α) fue 21,3 (mg KOH/g) y el valor para la Condición (β) fue 98 (%).

Se mezclaron en estado fundido un polipropileno ("NOVATEC PP" EG7F producido por Japan Polypropylene Corporation, MFR (a 230 °C, durante 10 minutos) = 1,3) y un copolímero de etileno-propileno (TAFMER P0480 producido por Mitsui Chemicals, Inc., MFR (a 230 °C, durante 10 minutos) = 5,4) con antelación a una razón molar de polipropileno / copolímero de etileno-propileno = 7/2 con una extrusora de segmentos de doble husillo que tiene un diámetro de husillo de 25 mm ϕ para fabricar gránulos, y se añadió adicionalmente un 10 % en peso de muestra 2 en la extrusora y así se obtuvo una composición de resina de adhesión. El grado de coloración de la composición de resina se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

O: No se colorea fácilmente

Δ : Se colorea fácilmente

X: Coloreado inmediatamente

Usando la composición de resina resultante como una capa de una resina adhesiva, un polipropileno ("NOVATEC PP" EG7F producido por Japan Polypropylene Corporation, MFR (a 230 °C, durante 10 minutos) = 1,3) como resina de capa externa y un EVOH que contiene poliamida (una composición de resina en la que 90 partes en peso de EVOH que tienen un contenido en etileno de 27 % en moles y el punto de fusión de 188 °C y 10 partes en peso de un nailon 6 que tiene un punto de fusión de 220 °C, se mezclaron y tenía una MFR (a 230 °C, durante 10 minutos) de 10, en lo sucesivo, puede referirse como la resina polar C-1), se llevó a cabo una coextrusión con 5 capas de 3 tipos de capa de polipropileno / capa adhesiva / capa de EVOH / capa adhesiva / capa de polipropileno = 50 mm/10 mm/10 mm/10 mm/50 mm con una boquilla con bloque de alimentación para fabricar una película. Cada resina se alimentó a la boquilla con bloque de alimentación con una extrusora de 32 mm ϕ para las capas de polipropileno, una extrusora de 25 mm ϕ para la composición de capa adhesiva y una extrusora de 20 mm ϕ para la capa de EVOH, y la temperatura para la extrusión fue de 220 °C para cada resina y también fue de 220 °C para la unidad de boquilla y bloque de alimentación. La película con 5 capas de 3 tipos resultante se sometió a pelado entre las capas de EVOH/ adhesivo y se midió la resistencia al pelado con un Autograph (velocidad de tracción = 250 mm/min) bajo las condiciones de 20 °C y HR del 65 %, y el resultado fue de 1438 g/15 mm.

Se sumergió una película con 5 capas de 3 tipos de capa de polipropileno / capa adhesiva / capa de EVOH / capa adhesiva / capa de polipropileno = 50 mm/10 mm/10 mm/10 mm/50 mm en un baño de agua a 85 °C durante 30 minutos, y a continuación se midió la resistencia al pelado entre las capas de EVOH/adhesiva, y el resultado fue 1490 g/15 mm.

La película con 5 capas de 3 tipos resultante de capa de polipropileno / capa adhesiva / capa de EVOH / capa adhesiva / capa de polipropileno = 50 mm/10 mm/10 mm/10 mm/50 mm se fabricó en una bolsa de 10 cm x 10 cm mediante un sellador térmico, y se llenó de agua destilada, y a continuación se selló el agua destilada de nuevo por el sellador térmico. La bolsa resultante con agua destilada se sometió a un procesado en retorta a 120 °C durante 30 minutos, y seguidamente se enfrió la bolsa durante 1 hora, seguido por pelado entre las capas de EVOH/adhesiva para medir la resistencia adhesiva, y el resultado fue 1550 g/15 mm. Los resultados se muestran en las Tablas 1 a 3.

Ejemplo comparativo 1

Las series de pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 salvo porque se omitió la etapa de fabricar la muestra 2 de acuerdo con el Ejemplo 1. Los resultados se agrupan y muestran en las Tablas 1 a 3.

Ejemplo comparativo 2

Las series de pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 salvo porque se cargaron 0,073 g de un etilenglicol en lugar de 13,67 g del polietilenglicol (PEG 6000 producido por Sanyo Chemical Industries, Ltd., peso molecular = 8200) en la etapa de fabricar la muestra 2 de acuerdo con el Ejemplo 1. Los resultados se agrupan y muestran en las Tablas 1 a 3.

Ejemplo comparativo 3

Las series de pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 salvo porque se cambió la cantidad de peróxido de di-terc-butilo a 1,70 g usado en la etapa de fabricación de la muestra 1 en la etapa de fabricación de la muestra 1 de acuerdo con el Ejemplo 1 y se omitió la etapa de fabricación de la muestra y se omitió la etapa de fabricación de la muestra 2. Los resultados se agrupan y muestran en las Tablas 1 a 3.

Ejemplo 2

5 Las series de pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 salvo porque se cargaron 13,67 g de un polietilenglicol (PEG 600 producido por Sanyo Chemical Industries, Ltd., peso molecular = 600) en lugar de 13,67 g del polietilenglicol (PEG 6000 producido por Sanyo Chemical Industries, Ltd., peso molecular = 8200) en la etapa de fabricar la muestra 2 de acuerdo con el Ejemplo 1. Los resultados se agrupan y muestran en las Tablas 1 a 3.

Ejemplo 3

10 Las series de pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 salvo porque se cargaron 6,67 g de un monometil éter de polietilenglicol (MeO-PEG 2000 producido por Toho Chemical Industry Co., Ltd., peso molecular = 2000) en lugar de 13,67 g del polietilenglicol (PEG 6000 producido por Sanyo Chemical Industries, Ltd., peso molecular = 8200) en la etapa de fabricar la muestra 2 de acuerdo con el Ejemplo 1. Los resultados se agrupan y muestran en las Tablas 1 a 3.

Ejemplo 4

15 Las series de pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 salvo porque se cambió la cantidad del polietilenglicol (PEG 6000 producido por Sanyo Chemical Industries, Ltd., peso molecular = 8200) de 13,67 g a 5,47 g en la etapa de fabricar la muestra 2 de acuerdo con el Ejemplo 1. Los resultados se agrupan y muestran en las Tablas 1 a 3.

Ejemplo 5

20 En un autoclave de 1 litro, se cargaron 170 g de ϵ -caprolactama y 1,53 g de agua y se purgó con nitrógeno, y a continuación se calentó a 240 °C durante 4 horas mientras se agitaba. El oligómero de nailon bruto resultante se enfrió y solidificó, y seguidamente se molió, y a continuación se agitó en 500 ml de metanol a 60 °C durante 1 hora, seguido de filtración y luego se trató a vacío durante una noche a 60 °C, y proporcionando de este modo 150 g de un oligómero de nailon-6 (en lo sucesivo, puede denominarse Ny-6) (muestra 3). El Ny-6 resultante se sometió a medidas de RMN de ^1H de 500 MHz y de este modo se determinó el peso molecular = 4000.

25 Las series de pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 salvo porque se cargaron 6,51 g de muestra 3 en lugar del polietilenglicol (PEG 6000 producido por Sanyo Chemical Industries, Ltd., peso molecular = 8200) en la etapa de fabricar la muestra 2 de acuerdo con el Ejemplo 1. Los resultados se agrupan y muestran en las Tablas 1 a 3.

Ejemplo 6

30 Las series de pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 salvo porque se cambió la cantidad del polietilenglicol (PEG 6000 producido por Sanyo Chemical Industries, Ltd., peso molecular = 8200) de 13,67 g a 27,34 g en la etapa de fabricar la muestra 2 de acuerdo con el Ejemplo 1. Los resultados se agrupan y muestran en las Tablas 1 a 3.

Ejemplo 7

35 Las series de pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 salvo porque se cambió la cantidad del polietilenglicol (PEG 6000 producido por Sanyo Chemical Industries, Ltd., peso molecular = 8200) de 13,67 g a 41,01 g en la etapa de fabricar la muestra 2 de acuerdo con el Ejemplo 1. Los resultados se agrupan y muestran en las Tablas 1 a 3.

Ejemplo comparativo 4

40 Las series de pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 salvo porque se cambió la cantidad del polietilenglicol (PEG 6000 producido por Sanyo Chemical Industries, Ltd., peso molecular = 8200) de 13,67 g a 54,68 g en la etapa de fabricar la muestra 2 de acuerdo con el Ejemplo 1. Los resultados se agrupan y muestran en las Tablas 1 a 3.

Ejemplo comparativo 5

45 Las series de pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 salvo porque se cargaron 0,144 g de un 1,4-polibutadieno hidrogenado terminado en hidroxilo ("Polytail H" producido por Mitsubishi Chemical Corporation, peso molecular = 2900) en lugar de 13,67 g del polietilenglicol (PEG 6000 producido por Sanyo Chemical Industries, Ltd., peso molecular = 8200) en la etapa de fabricar la muestra 2 de acuerdo con el Ejemplo 1. Los resultados se agrupan y muestran en las Tablas 1 a 3.

50

Ejemplo 8

Ejemplo de síntesis [Síntesis de PP modificado por anhídrido maleico]

5 Se mezclaron un polipropileno (E-105GM, producido por Idemitsu Kosan Co., Ltd., MFR (a 230 °C, durante 10 minutos) = 0,5, homopolipropileno) y un anhídrido maleico con antelación a una razón de polipropileno / anhídrido maleico = 95/5, y se alimentó a una extrusora de doble husillo a un caudal de 10 kg/h mientras se purgaba el orificio de alimentación con 1 l/min de nitrógeno. A continuación, se alimentó una mezcla líquida de hidroperóxido de di-terc-butilo y clorobenceno (hidroperóxido de di-terc-butilo / clorobenceno = 99/1, razón en peso) desde un alimentador de líquido 1 a un caudal de 1 kg/h y se amasó en continuo. Mientras se amasaba, se reguló la presión de modo que los manómetros en la abertura de ventilación 1 y la abertura de ventilación 2 indicaban aproximadamente 20 mmHg. Como resultado, se obtuvo un polipropileno modificado con anhídrido maleico (muestra 4) del orificio de descarga a un caudal de 7 kg/h.

La constitución y condiciones de operación de la extrusora de doble husillo usada para la reacción son las siguientes:

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

Diámetro del husillo: 37 mmφ

15 Relación L/D 52 (15 bloques)

Alimentador de líquido: C3 (alimentador de líquido 1); C11 (alimentador de líquido 2)

Posición de las aberturas de ventilación: C6 (ventilación 1), C14 (ventilación 2)

Constitución de los husillos: Se usaron anillos de sellado entre C5 y C6, entre C10 y C11 y en C12.

Temperatura de consigna del cilindro: C1 (agua de refrigeración), C2-C3 (200 °C), C4-C15 (250 °C), boquilla (250 °C)

20 Velocidad de rotación del husillo: 200 rpm

25 Se mezclaron en estado fundido con antelación un polipropileno ("NOVATEC PP" EG7F producido por Japan Polypropylene Corporation, MFR (a 230 °C, durante 10 minutos) = 1,3) y un copolímero de etileno-propileno (TAFMER P0480 producido por Mitsui Chemicals, Inc., MFR (a 230 °C, durante 10 minutos) = 5,4, en lo sucesivo puede denominarse EP) en una razón de masa de polipropileno / copolímero de etileno-propileno = 2/1 con una extrusora de segmentos de doble husillo con un diámetro de husillo de 25 mmφ para fabricar gránulos. Los resultados se agrupan y muestran en las Tablas 1 a 3.

30 Las series de pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 salvo porque se cambió la muestra 1 descrita en el Ejemplo 1 a la muestra 4, cambiando los gránulos de polipropileno / copolímero de etileno-propileno = 7/2 a gránulos de 2/1, y cambiando la razón de mezcla de muestra 1:(gránulos de polipropileno / copolímero de etileno-propileno = 7/2) = 10:90 a la muestra 4 : (gránulos de polipropileno / copolímero de etileno-propileno = 2/1) = 40:60. Los resultados se agrupan y muestran en las Tablas 1 a 3.

Ejemplo 9

35 Las series de pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 salvo porque se cambiaron los gránulos de polipropileno / copolímero de etileno-propileno = 7/2 descritos en el Ejemplo 1 a polipropileno, y se cambió la razón de mezcla de la muestra 1:(gránulos de polipropileno / copolímero de etileno-propileno = 7/2) = 10:90 a la muestra 1:polipropileno = 10:90. Los resultados se agrupan y muestran en las Tablas 1 a 3.

Ejemplo 10

40 Se mezclaron en estado fundido un polipropileno ("NOVATEC PP" EG7F producido por Japan Polypropylene Corporation, MFR (a 230 °C, durante 10 minutos) = 1,3), EVOH (32 % en moles contenido de etileno, 99,7 % en moles de grado de saponificación, 1,1 dl/g de viscosidad intrínseca en fenol acuoso a 30 °C, en lo sucesivo puede denominarse resina polar C-2), y muestra 1, a una razón másica de polipropileno / EVOH / muestra 1 = 97,8/2,0/0,2 mediante una extrusora de segmentos de doble husillo con un diámetro de husillo de 25 mmφ para fabricar gránulos de una resina recuperada modelo (muestra 7).

45 Las series de pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 salvo porque se cambió la resina de capa externa descrita en el Ejemplo 1 de "NOVATEC PP" EG7F a la muestra 7. Sin embargo, no fue posible medir la resistencia al pelado después de procesado en retorta debido a que la capa de resina polar C-2 se deformó. Los resultados se agrupan y muestran en las Tablas 1 a 3.

Ejemplo 11

Las series de pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 salvo porque se cambió el EVOH que contiene poliamida descrito en el Ejemplo 1 a la resina polar C-2, que no comprende poliamida. Los resultados se agrupan y muestran en las Tablas 1 a 3.

5 Ejemplo comparativo 6

Las series de pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo comparativo 1 salvo porque se cambió el EVOH que contiene poliamida descrito en el Ejemplo comparativo 1 a la resina polar C-2, que no comprende poliamida. Sin embargo, no fue posible medir la resistencia al pelado después de procesado en retorta debido a que la capa de EVOH se deformó. Los resultados se agrupan y muestran en las Tablas 1 a 3.

Tabla 1

Composición de resina (A)											
Constitución						Condición					
Resina	Componente (a1)		Componente (a2)		Capacidad de conformación *5 (color)	α *1 (%)	β (%)	MI	Cantidad mezclada (% en peso)	α *1	β (%)
	Materia prima	Cantidad añadida	Materia prima	Cantidad añadida							
Ejemplo 1	PP	Anhídrido maleico	PEG (Mn = 8200)	5	20,2	98	8,9	10	O		
Ejemplo comparativo 1	PP	Anhídrido maleico	-	0	21,3	0	33,0	10	Δ		
Ejemplo comparativo 2	PP	Anhídrido maleico	EG(Mn = 44)	5	20,2	5	31,6	10	O		
Ejemplo comparativo 3	PP	Anhídrido maleico	PEG (Mn = 8200)	5	2,4	97	0,9	10	O		
Ejemplo 2	PP	Anhídrido maleico	PEG(Mn = 600)	5	20,2	88	12,5	10	O		
Ejemplo 3	PP	Anhídrido maleico	MeO-PEG(Mn = 2000)	5	20,2	92	13,1	10	O		
Ejemplo 4	PP	Anhídrido maleico	PEG (Mn = 8200)	2	20,9	19	22,3	10	O		
Ejemplo 5	PP	Anhídrido maleico	Ny-6 (Mn = 4000)	3	20,7	92	9,5	10	O		
Ejemplo 6	PP	Anhídrido maleico	PEG (Mn = 8200)	10	19,2	219	5,1	10	O		
Ejemplo 7	PP	Anhídrido maleico	PEG (Mn = 8200)	15	18,1	334	3,5	10	Δ		
Ejemplo comparativo 4	PP	Anhídrido maleico	PEG (Mn = 8200)	20	17,0	443	3,1	10	X		
Ejemplo comparativo 5	PP	Anhídrido maleico	Polytail H	5	20,2	6	9,2	10	O		
Ejemplo 8	PP	Anhídrido maleico	PEG (Mn = 8200)	5	6,2	70	6,5	40	O		
Ejemplo 9	PP	Anhídrido maleico	PEG (Mn = 8200)	5	20,2	98	8,9	10	O		
Ejemplo 10	PP	Anhídrido maleico	PEG (Mn = 8200)	5	20,2	98	8,9	10	O		
Ejemplo 11	PP	Anhídrido maleico	PEG (Mn = 8200)	5	20,2	98	8,9	10	O		
Ejemplo comparativo 6	PP	Anhídrido maleico	-	0	21,3	0	33,0	10	Δ		

*1: mgKOH/g

*2: g/10min.@230 °C

Tabla 2

	Composición de resina (A)						Polioléfina (B)		Resina polar (C)	Resina de capa externa (D) o resina recuperada
	Constitución			Componente (a2)			Composición	Cantidad mezclada (% en peso)		
	Resina	Componente (a1)	Materia prima	Cantidad mezclada (% en peso)	Resina	Componente (a1)			Materia prima	Composición
							Resina	Componente (a1)		
Ejemplo 1	PP	Anhidrido maleico	PEG (Mn = 8200)	5	PP	PP/EP	PP/EP	C-1	PP	
Ejemplo comparativo 1	PP	Anhidrido maleico	-	0	PP	PP/EP	PP/EP	C-1	PP	
Ejemplo comparativo 2	PP	Anhidrido maleico	EG (Mn=44)	5	PP	PP/EP	PP/EP	C-1	PP	
Ejemplo comparativo 3	PP	Anhidrido maleico	PEG (Mn = 8200)	5	PP	PP/EP	PP/EP	C-1	PP	
Ejemplo 2	PP	Anhidrido maleico	PEG (Mn = 600)	5	PP	PP/EP	PP/EP	C-1	PP	
Ejemplo 3	PP	Anhidrido maleico	MeO-PEG (Mn = 2000)	5	PP	PP/EP	PP/EP	C-1	PP	
Ejemplo 4	PP	Anhidrido maleico	PEG (Mn = 8200)	2	PP	PP/EP	PP/EP	C-1	PP	
Ejemplo 5	PP	Anhidrido maleico	Ny-6 (Mn = 4000)	3	PP	PP/EP	PP/EP	C-1	PP	
Ejemplo 6	PP	Anhidrido maleico	PEG (Mn = 8200)	15	PP	PP/EP	PP/EP	C-1	PP	
Ejemplo 7	PP	Anhidrido maleico	PEG (Mn = 8200)	15	PP	PP/EP	PP/EP	C-1	PP	
Ejemplo comparativo 4	PP	Anhidrido maleico	PEG (Mn = 8200)	15	PP	PP/EP	PP/EP	C-1	PP	
Ejemplo comparativo 5	PP	Anhidrido maleico	Polytail H	5	PP	PP/EP	PP/EP	C-1	PP	
Ejemplo 8	PP	Anhidrido maleico	PEG (Mn = 8200)	5	PP	PP/EP	PP/EP	C-1	PP	
Ejemplo 9	PP	Anhidrido maleico	PEG (Mn = 8200)	5	PP	PP	PP	C-1	PP	
Ejemplo 10	PP	Anhidrido maleico	PEG (Mn = 8200)	5	PP	PP/EP	PP/EP	C-1	Resina recuperada modelo *2	
Ejemplo 11	PP	Anhidrido maleico	PEG (Mn = 8200)	5	PP	PP/EP	PP/EP	C-2	PP	
Ejemplo comparativo 6	PP	Anhidrido maleico	-	0	PP	PP/EP	PP/EP	C-2	PP	

*1: relativa al componente (a1)

*2: PP/EVOH/Tie = 96,6/1,7/1,7

Tabla 3

	Resistencia al pelado (g/15 mm)		
	Normal	Después de ebullición	Después de retorta
Ejemplo 1	1440	1490	1550
Ejemplo comparativo 1	910	910	910
Ejemplo comparativo 2	860	860	860
Ejemplo comparativo 3	30	80	70
Ejemplo 2	1028	1190	1240
Ejemplo 3	1225	1340	1400
Ejemplo 4	1120	1230	1310
Ejemplo 5	1260	1320	1420
Ejemplo 6	1390	1410	1550
Ejemplo 7	1190	1350	1390
Ejemplo comparativo 4	890	870	740
Ejemplo comparativo 5	900	900	900
Ejemplo 8	1180	1380	1410
Ejemplo 9	1140	1200	1340
Ejemplo 10	1470	1490	1510
Ejemplo 11	1440	1510	- *1
Ejemplo comparativo 6	890	940	- *1
*1: Debida a deformación de la resina polar C-2, no fue posible medirlo			

5 Como se comprende por las Tablas 1 a 3, comparado con el Ejemplo comparativo 1, en el que no se injertó el componente (a2) a polipropileno con anhídrido maleico, y el Ejemplo comparativo 2, en el que aquel se modificó con etilenglicol con un peso molecular menor de 400 como componente (a2), los Ejemplos en los que se modificaron con los componentes (a2) respectivos que tienen un peso molecular de 400 o superior tuvieron una buena resistencia adhesiva antes y después de ebullición y después de procesado en retorta. Además, se encontró de acuerdo con los Ejemplos que la presente invención fue aplicable incluso cuando se cambiaba la cantidad del componente (a2) añadido en la misma, incluso cuando se cambiaba la cantidad de PP modificado con anhídrido maleico mezclado en la misma, e incluso en un caso en el que un copolímero de etileno-propileno no estaba comprendido en la poliolefina

10

REIVINDICACIONES

1. Un estratificado que comprende:
una capa de una composición de resina adhesiva que comprende una composición de resina (A) y una poliolefina (B),
una capa de una resina polar (C), y
5 una capa de una resina de capa externa (D) o una resina recuperada (E);
en el que la capa de la composición de resina adhesiva está posicionada entre la capa de la resina polar (C) y la capa de la resina de capa externa (D) o de la resina recuperada (E):
en el que la composición de resina (A) es producida mezclando una resina que tiene un componente anhídrido de
10 ácido carboxílico insaturado (a1) con un componente polímero de apertura de anillo o polímero de condensación (a2) que tiene un grupo hidroxilo o un grupo amino en ambos extremos o en un extremo o la reacción de injerto del componente (a2) con el componente (a1):
en el que cuando se mezcla el componente (a2) con el componente (a1), se añaden adicionalmente como acelerante acetato de potasio, hidróxido de potasio o hidrógenocarbonato de sodio;
15 en el que la cantidad del componente (a1) es tal que el valor de ácido de la composición de resina (A) varía de 0,1 a 50 mg KOH/g con una solución de hidróxido de potasio/etanol, y
la cantidad del componente (a2) es tal que $y/(x + y) \cdot 100$ es 10 o superior, donde x es una suma de altura de pico de los picos (1713 cm^{-1} , 1780 cm^{-1}) derivada de un grupo anhídrido de ácido e y es la altura de un pico (1740 cm^{-1}) derivada de un grupo éster, todos los picos determinados por medida del espectro de absorción infrarroja (IR) después de amasado en estado fundido de la composición de resina (A) a $220 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos y posterior enfriado hasta
20 temperatura ambiente; y
en el que la cantidad del componente (a2) varía de 0,5 a 15 % en moles relativo a la cantidad del componente (a1).
2. El estratificado según la reivindicación 1, en el que el peso molecular promedio en número del componente (a2) varía de 400 a 20000.
3. El estratificado según la reivindicación 1 o 2, en el que la razón (A):(B) en peso varía de 2:98 a 40:60.
- 25 4. El estratificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la resina polar (C) tiene un valor de ácido de 0,1 a 4 mg KOH/g con una solución de hidróxido de potasio/etanol.
5. El estratificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la resina polar (C) es una composición de resina que comprende un copolímero de etileno-alcohol vinílico.
6. El estratificado según la reivindicación 5, en el que la composición de resina que comprende un copolímero de
30 etileno-alcohol vinílico comprende de 0,1 a 30 % en peso de una poliamida.
7. El estratificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la poliolefina (B) es una composición de resina termoplástica que comprende de 30 a 98 % en peso de un polipropileno.
8. El estratificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la resina de capa externa (D) es un polipropileno.
- 35 9. El estratificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la resina recuperada (E) es una resina termoplástica que comprende de 0,1 a 100 % en peso de un producto molido de un estratificado que comprende un copolímero de etileno-alcohol vinílico en al menos una capa.