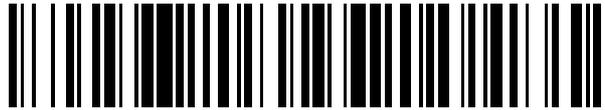


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 512**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2011 E 11765651 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016 EP 2554373**

54 Título: **Estructura de multicapa y método para la producción de la misma**

30 Prioridad:

31.03.2010 JP 2010081342

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

08.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**IGARASHI, TAKEYUKI;
HANEDA, YASUHIKO y
KITAMURA, MASAHIRO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 573 512 T3

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

DESCRIPCIÓN

Estructura de multicapa y método para la producción de la misma

La presente invención se refiere a una estructura de multicapa que tiene una capa formada por una poliolefina y una capa formada por un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado y a un método de producción de la misma.

5 Convencionalmente, las estructuras de multicapa que incluyen una capa formada por poliolefina, tales como polietileno y polipropileno, y una capa formada por un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (en lo sucesivo, se puede abreviar como EVOH), excelente en cuanto a propiedades de barrera, se usan ampliamente para diversas aplicaciones, en particular tales como recipientes para el envasado de alimentos y recipientes para medicamentos, aprovechando sus propiedades de barrera. Dicha estructura de multicapa se usa en forma de
10 diversos productos moldeados, tales como una película, una lámina, una copa, una bandeja y una botella. En este momento, existe una cubierta que permite la recogida y moldeo en masa fundida de los recortes, productos defectuosos y similares, generados en la obtención los diversos productos moldeados, para la reutilización en forma de al menos una capa de estructura de multicapa que incluye una capa de poliolefina y una capa de EVOH. Dicha técnica de recuperación resulta útil desde la perspectiva de la reducción de residuos y la eficiencia económica y se emplea de forma amplia.

No obstante, cuando se reutiliza una recuperación de una estructura de multicapa que incluye una capa de poliolefina y una capa de EVOH, tiene lugar la formación de gel debido a la degradación térmica durante el moldeo en masa fundida o un material degradado se adhiere al interior de un dispositivo de extrusión, y de este modo suele resultar difícil llevar a cabo un moldeo en masa fundida de forma continua durante un período de tiempo prolongado.
20 Además, debido a que dicho material degradado con frecuencia se mezcla para dar lugar a un producto moldeado, suele haber problemas de generación de ojo de pez y generación de materia extraña de separación de fases (acumulación en boquilla) en el producto moldeado obtenido de este modo. También suele existir el problema de deterioro del aspecto debido a la pobre compatibilidad de la poliolefina y EVOH. Con frecuencia, los recipientes para el envasado de alimentos y medicamentos requieren procesado, tal como desinfección y esterilización, para los contenidos. No obstante, debido a que EVOH presenta menores propiedades de barrera en condiciones de temperatura y humedad elevadas, existe demanda de una estructura de multicapa excelente en cuanto a propiedades de barrera, incluso después de pasar por un estado de temperatura elevada y humedad elevada durante el procesado de retorta.

Como medida para solucionar dichos problemas, el Documento de Patente 1 describe un método de moldeo en masa fundida para mezclar una composición de resina, que tiene una sal metálica de ácido graso y/o hidrotalcita mezclada en un copolímero de etileno-acetato de vinilo o uno de sus productos de saponificación, para dar lugar a una recuperación de un producto en forma de capas que tiene una capa de EVOH. De acuerdo con este método, se considera que la aptitud de moldeo de procesado largo se vuelve buena y se puede evitar la generación de un depósito.

35 El Documento de Patente 2 describe una composición de resina formada por poliolefina; un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado que tiene una proporción de contenido de etileno de 20 a 65 % en moles y que tiene componentes de acetato de vinilo con un grado de saponificación de 96 % en moles o más; al menos un tipo de compuesto seleccionado entre una sal metálica de ácido graso superior que tiene un número de carbono de 8 a 22, una sal metálica de ácido etilendiaminotetracético e hidrotalcita; y un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado que tiene un porcentaje de contenido de etileno de 68 a 98 % en moles y que tiene componentes de acetato de vinilo con un grado de saponificación de 20 % o más. Se considera que esta composición de resina tiene excelente compatibilidad, un objeto moldeado obtenido usando esta composición tiene una superficie sin un patrón de ondas generado en el mismo y tiene buen aspecto.

45 El Documento de Patente 3 describe una estructura de multicapa que tiene una capa formada por una composición de resina que tiene un copolímero de etileno-acetato de vinilo y un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado, que tiene un contenido de etileno de 70 % en moles o más, mezclado para dar lugar a una recuperación de un producto en forma de capas que incluye una capa de resina de base de poliolefina y una capa de EVOH. Se considera que, en esta estructura de multicapa, se evita un depósito y la decoloración, por lo que resulta excelente en cuanto a aspecto.

50 No obstante, las invenciones descritas en los Documentos de Patente 1 a 3 suelen presentar los problemas de un objeto moldeado obtenido de este modo que tiene propiedades de barrera insuficientes tras el procesado de retorta y que además posiblemente provoca un aspecto defectuoso.

El Documento de Patente 4 describe un producto en forma de capas que tiene una capa de EVOH como capa intermedia y formado por una capa de una composición de resina, que contiene una resina basada en poliolefina y EVOH, y un elastómero termoplástico basado en estireno por medio de una capa adhesiva, y capas de resina basadas en poliolefina en forma de capas internas/más externas. Se considera que este producto en forma de capas tiene buenas propiedades de barrera en condiciones de temperatura elevada y humedad elevada, tal como el procesado de retorta. No obstante, debido a que el precio del elastómero basado en estireno es caro como resina,

en ocasiones, se encuentra fuera de los criterios de eficiencia económica.

Además, el Documento de Patente 5 describe una estructura de multicapa que tiene una capa de EVOH en forma de capa de barrera frente a gases, dispuesta en la misma, capas de poliolefina modificadas con ácido carboxílico insaturado en ambos lados de la misma, capas de poliamida amorfa sobre ambos lados de la misma, capas de composición de resina en ambos lados de la misma que contienen resinas usadas para la capa de EVOH, capas poliméricas basadas en propileno, capas de poliolefina modificada con ácido carboxílico insaturado y capas de poliamida amorfa, y además capas poliméricas basadas en propileno en ambos lados de la misma. Se describe que las capas de composición de resina se pueden formar por medio de reutilización de fragmentos generados cuando se obtiene el producto moldeado y una estructura de multicapa obtenida de este modo tiene buenas propiedades de barrera en condiciones de temperatura elevada y humedad elevada antes y después del procesado de retorta. No obstante, debido a que tiene una constitución de nueve capas, los dispositivos de moldeo están limitados.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de Patente

Documento de Patente 1: JP 2002-234971A

15 Documento de Patente 2: JP 3-72542A

Documento de Patente 3: JP 2009-97010A

Documento de Patente 4: JP 4-246533A

Documento de Patente 5: JP 4-255349A

20 La presente invención se ha llevado a cabo para solucionar los problemas anteriores, y es un objetivo de la presente invención proporcionar una estructura de multicapa que tenga una capa de composición de resina que contenga una poliolefina y EVOH, una capa de poliolefina y una capa de EVOH, que tenga buenas propiedades de barrera frente a gases después del procesado de retorta, y que también tenga buen aspecto y un método de producción de la misma.

25 Los problemas anteriores se solucionan proporcionando una estructura de multicapa, que comprenda: una capa de una composición de resina (A); una capa de un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) que tiene un contenido de etileno de 20 a 65 % en moles y que tiene un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo de 96 % o más; y una capa de poliolefina (C) dispuesta en un lado o ambos lados de esas capas, en la que

30 la composición de resina (A) contiene una poliolefina (D), un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (E) que tiene un contenido de etileno de 20 a 65 % en moles y que tiene un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo de 96 % o más y un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F1) que tiene un contenido de etileno de 68 a 98 % en moles y que tiene un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo de 20 % o más y/o un copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con ácido (F2) que tiene un contenido de etileno de 68 a 98 % en moles;

35 la composición de resina (A) contiene de 0,3 a 2,0 % en masa del copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F1) y/o el copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con ácido (F2),

el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (E) tiene una proporción en masa de $[E/(F1 + F2)]$ de 0,05 a 30 con respecto a la cantidad total de copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F1) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con ácido (F2),

40 el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (E) tiene un diámetro medio de partícula de 0,1 a 1,8 μm y está dispersado en una matriz de la poliolefina (D) en la capa de la composición de resina (A),

la capa de la composición de resina (A) tiene un espesor de 50 a 1000 μm , y

la capa de la poliolefina (C) tiene un espesor de 25 a 1000 μm .

45 En este momento, es preferible que la estructura comprenda: la capa de la composición de resina (A); la capa del copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B); y las capas de poliolefina (C) dispuestas en ambos lados, intercalando esas capas, en la que

ambas capas de la poliolefina (C) en ambos lados tienen un espesor de 25 a 1000 μm .

50 Es preferible que la composición de resina (A) contenga además un copolímero de etileno-acetato de vinilo no modificado (G), y el copolímero de etileno-acetato de vinilo no modificado (G) tenga una proporción en masa $[G/(F1 + F2)]$ con respecto a la cantidad total del copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F1) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con ácido (F2) de 0,1 a 15. También es preferible que la composición de

resina (A) contenga de 2 a 20 % en masa del copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (E).

También es preferible que las capas de la composición de resina (A) estén dispuestas en ambos lados, intercalando la capa de copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B), y la capa de poliolefina (C) esté dispuesta de forma adicional en un lado o ambos lados de todas esas capas. También es preferible que las capas de la composición de resina (A) estén dispuestas en ambos lados, intercalando la capa del copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B), y las capas de poliolefina (C) se dispongan de forma adicional en ambos lados intercalando todas esas capas. También es preferible que la capa de copolímero de etileno-acetato de vinilo (B) tenga un espesor de 6 a 12 % del espesor de la estructura de multicapa completa. También es preferible que la estructura de multicapa completa tenga un espesor de 200 a 1000 μm . También es preferible que la poliolefina (C) tenga un punto de fusión de 120 a 220 °C. También es preferible que la estructura tenga una tasa de transmisión de oxígeno tras 24 horas desde el procesado de retorta durante 30 minutos a 120 °C y 0,15 MPa de 0,1 a 6 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$.

Los problemas anteriores también se solucionan proporcionando un método de producción de la estructura de multicapa, que comprende moldeado en masa fundida de la estructura usando

- 15 la composición de resina (A) obtenida por medio de amasado en masa fundida de un fragmento de una estructura de multicapa, que tiene una capa de la poliolefina (D) y una capa del copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (E) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F1) y/o el copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con ácido (F2),

el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B),

- 20 y

la poliolefina (C).

Los problemas anteriores también se solucionan proporcionando un recipiente de multicapa, que comprende la estructura de multicapa anterior. En este momento, es preferible que el recipiente de multicapa sea para el procesado de retorta.

- 25 Una realización preferida de la presente invención es un envase, que comprende: el recipiente de multicapa anterior; y un contenido introducido en el recipiente. En este momento, es preferible que el envase sea un envase de procesado de retorta.

- 30 De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar una estructura de multicapa que tenga una capa de composición de resina que contenga poliolefina y EVOH, una capa de poliolefina, y una capa de EVOH, que tenga buenas propiedades de barrera frente a gases tras el procesado de retorta, y que también tenga un buen aspecto y un método de producción de la misma.

- 35 Una estructura de multicapa de la presente invención es una estructura de multicapa, que comprende: una capa de una composición de resina (A); una capa de copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) que tiene un contenido de etileno de 20 a 65 % en moles y que tiene un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo de 96 % o más (en lo sucesivo, el copolímero (B) se puede abreviar como EVOH (B)); y una capa de poliolefina (C) dispuesta en un lado o ambos lados de esas capas.

- 40 La composición de resina (A) usada en la presente memoria contiene una poliolefina (D), un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (E) que tiene un contenido de etileno de 20 a 65 % en moles y que tiene un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo de 96 % o más (en lo sucesivo, el copolímero (E) se puede abreviar como EVOH (E)), y un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F1) que tiene un contenido de etileno de 68 a 98 % en moles y que tiene un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo de 20 % o más (en lo sucesivo, el copolímero (F1) se puede abreviar como S-EVOH (F1)) y/o un copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con ácido (F2) que tiene un contenido de etileno de 68 a 98 % en moles (en lo sucesivo, el copolímero (F2) se puede abreviar como EVAc modificado con ácido (F2)).

- 45 La poliolefina (D) presente en la composición de resina (A) contiene: polietileno (baja densidad, lineal de baja densidad, media densidad, alta densidad o similar); un copolímero basado en etileno obtenido por medio de copolimerización de etileno con α -olefinas, tales como 1-buteno, 1-hexeno y 4-metil-1-penteno o un éster acrílico; polipropileno; un copolímero basado en propileno obtenido por medio de copolimerización de propileno con α -olefinas, tales como etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 4-metil-1-penteno; poli(1-buteno), poli(4-metil-1-penteno) o poliolefina modificada obtenida por medio de reacción de anhídrido maleico hasta la poliolefina descrita con anterioridad; una resina de ionómero; o similar. Entre todos, se prefiere una resina basada en polipropileno, tal como polipropileno y un copolímero basado en propileno, o una resina basada en polietileno, tal como polietileno y un copolímero basado en etileno, y se prefiere más una resina basada en polipropileno. Se puede usar un tipo de poliolefina (D) de forma individual, o también se pueden usar dos o más tipos en combinación.

- 55 El EVOH (E) presente en la composición de resina (A) se obtiene por medio de saponificación de unidades de

acetato de vinilo en un copolímero de etileno-acetato de vinilo. Un EVOH que tiene un bajo contenido de etileno y que tiene un elevado grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo es probable que sea defectuoso en cuanto a compatibilidad con la poliolefina. Por el contrario, cuando EVOH tiene un contenido de etileno excesivamente grande, las propiedades de barrera frente a gases disminuyen. Además, un EVOH que tenga un bajo grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo es probable que sea defectuoso en cuanto a estabilidad térmica del propio EVOH. Desde esta perspectiva, el EVOH (E) tiene un contenido de etileno de 20 a 65 % en moles. Es preferible que el contenido de etileno sea de 25 % en moles o más. El contenido de etileno es preferentemente de 55 % en moles o menos y más preferentemente de 50 % en moles o menos. Al mismo tiempo, el grado de saponificación de las unidades de acetato de vinilo de EVOH (E) es de 96 % o más, preferentemente de 98 % o más e incluso más preferentemente de 99 % o más. En particular, se usa un EVOH que tenga un contenido de etileno de 20 a 65 % en moles y que tenga un grado de saponificación de 99 %, de forma particularmente preferida en la presente invención debido a que se obtienen recipientes con excelentes propiedades de barrera frente a gases por medio del uso del mismo en capas con poliolefina.

El EVOH (E) también puede tener otro monómero polimerizable copolimerizado en el mismo, con tal de que no inhiba los efectos de la invención que, generalmente, está dentro del intervalo de 5 % en moles o menos. Dicho monómero polimerizable puede incluir, por ejemplo: α -olefinas, tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 4-metil-1-penteno; éster (met)acrílico; ácido carboxílico insaturado, tal como ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico; éter alquil vinílico; N-(2-dimetilaminoetil)metacrilamida o sus compuestos cuaternarios, N-vinilimidazol o sus compuestos cuaternarios, N-vinilpirrolidona, N,N-butoximetil acrilamida, viniltrimetilsiloxano, vinilmetildimetoxisilano, vinildimetilmtoxosilano y similares.

El EVOH (E) tiene un índice en masa fundida (MI; medido a 190 °C bajo la carga de 2160 g) de preferentemente 0,1 g/10 minutos o más, más preferentemente de 0,5 g/10 minutos o más. El EVOH (E) tiene un MI de preferentemente 100 g/10 minutos o menos, más preferentemente de 50 g/10 minutos o menos. En este momento, desde la perspectiva de capacidad de dispersión del EVOH (E), la proporción [MI (EVOH)/MI (PO)] cuando el valor de MI de EVOH (E) es MI (EVOH) y MI (medido a 190 °C, bajo la carga de 2160 g) de la poliolefina es MI (PO), es preferentemente de 0,1 a 100 y más preferentemente de 0,3 a 50. Debería apreciarse que, para los que tienen un punto de fusión de alrededor de 190 °C o más de 190 °C, MI se define como el valor obtenido por medio de medición, a una pluralidad de temperaturas, del punto de fusión o por encima, bajo la carga de 2160 g y representando los resultados con el valor inverso de las temperaturas absolutas en el eje de abscisas frente a logaritmo de MFRs en el eje de ordenadas, en un gráfico semi-logarítmico para extrapolación a 190 °C.

La composición de resina (A) contiene S-EVOH (F1) que tiene un contenido de etileno de 68 a 98 % en moles y que tiene un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo de 20 % o más y/o el EVAc modificado con ácido (F2) que tiene un contenido de etileno de 68 a 98 % en moles. El S-EVOH (F1) y el EVAc modificado con ácido (F2) tienen un contenido de etileno y tienen un efecto de mejora significativa de la compatibilidad de la poliolefina (D) y el EVOH (E). Es preferible que S-EVOH (F1) y EVAc modificado con ácido (F2) tengan contenidos de etileno respectivos de 70 % moles o más. Al mismo tiempo, el S-EVOH (F1) y EVAc modificado con ácido (F2) preferentemente tienen contenidos de etileno respectivos de 96 % en moles o menos y más preferentemente de 94 % en moles o menos. Cuando S-EVOH (F1) y EVAc modificado con ácido (F2) tienen contenidos de etileno respectivos de menos de 68 % en moles o más que 98 % en moles, el efecto de mejora de la compatibilidad de la poliolefina (D) y EVOH (E) se vuelve insuficiente.

El S-EVOH (F1) tiene un contenido de etileno mayor que el contenido de etileno de EVOH (E). Desde la perspectiva de mejorar la compatibilidad de la poliolefina (D) y EVOH (E), la diferencia entre el contenido de etileno de S-EVOH (F1) y el contenido de etileno de EVOH (E) es preferentemente de 10 % en moles o más y más preferentemente de 20 % en moles o más. El EVAc modificado con ácido (F2) también tiene el contenido de etileno más elevado que el contenido de etileno de EVOH (E). Desde la perspectiva de mejorar la compatibilidad de la poliolefina (D) y EVOH (E), la diferencia entre el contenido de etileno de EVAc modificado con ácido (F2) y el contenido de etileno de EVOH (E) es preferentemente de 10 % en moles o más y más preferentemente de 20 % en moles o más.

El S-EVOH (F1) y EVAc modificado con ácido (F2) tienen MIs respectivos (medidos a 190 °C, bajo carga de 2160 g) de preferentemente 0,1 g/10 minutos o más, más preferentemente de 0,5 g/10 minutos o más, e incluso más preferentemente de 1 g/10 minutos o más. Al mismo tiempo, el S-EVOH (F1) y EVAc modificado con ácido (F2) tiene MIs respectivos de preferentemente 100 g/10 minutos o menos, más preferentemente de 50 g/10 minutos o menos, e incluso más preferentemente de 30 g/10 minutos o menos.

El grado de saponificación de las unidades de acetato de vinilo de S-EVOH (F1) es de 20 % o más, preferentemente 30 % o más, y más preferentemente 40 % o más. Un límite superior del grado de saponificación no está particularmente limitado y puede ser también de 99 % en moles o más, y también es posible usar uno que tenga sustancialmente un grado de saponificación de aproximadamente 100 %. En el caso de que el grado de saponificación de las unidades de acetato de vinilo sea menor de 20 %, el efecto de mejora de la compatibilidad de la poliolefina (D) y EVOH (E) se vuelve insuficiente.

El S-EVOH (F1) también puede verse modificado con ácido carboxílico insaturado o uno de sus derivados, y dicho ácido carboxílico insaturado o uno de sus derivados puede incluir, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico,

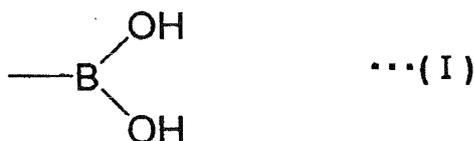
ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico; éster metílico o etílico de los ácidos anteriores; anhídrido maleico, anhídrido itacónico y similares. Un tipo de ellos se puede usar de forma individual, o también se pueden usar dos o más tipos en combinación.

5 El EVAc modificado con ácido (2) es un producto de injertado de ácido o uno de sus derivados en un copolímero de etileno-acetato de vinilo o un copolímero de etileno, acetato de vinilo, y un ácido o uno de sus derivados. Como ácido o uno de sus derivados a injertar en el copolímero de etileno-acetato de vinilo, ácido carboxílico insaturado o uno de sus derivados se puede usar, y puede incluir, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido maleico; sal de los ácidos anteriores; éster (éster metílico, éster etílico y similares) de los ácidos anteriores; y anhídrido de los ácidos anteriores (anhídrido maleico, anhídrido itacónico y similares). Un tipo de ellos se puede usar de forma individual, o dos o más tipos de ellos también se pueden usar en combinación. Entre ellos, se usa anhídrido maleico del modo más preferido. Los ácidos anteriores y los anhídridos de ácido también se transforman parcialmente en sal o éster por medio de pos-modificación.

15 El injertado de un ácido carboxílico insaturado o uno de sus derivados en un copolímero de etileno-acetato de vinilo se puede llevar a cabo por medio de un método conocido, y por ejemplo, un copolímero de etileno-acetato de vinilo está en estado disuelto en un disolvente apropiado o se funde por medio de un dispositivo de extrusión y se añade un iniciador de radicales al mismo para activación, seguido de adición de un ácido o uno de sus derivados por medio de injertado, permitiendo de este modo la obtención del copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con ácido (F2).

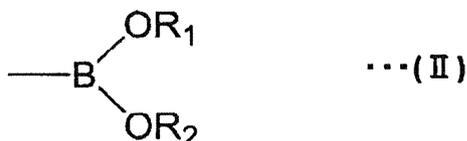
20 Como ácido a injertar en el copolímero de etileno-acetato de vinilo, es posible usar un compuesto que tenga un grupo de ácido borónico o grupos que contengan boro capaces de convertirse en un grupo de ácido borónico en presencia de agua. De este modo, el grupo de ácido borónico es un grupo representado por medio de la siguiente fórmula (I).

[quim. 1]



25 El grupo que contiene boro capaz de convertirse en un grupo de ácido borónico en presencia de agua (en lo sucesivo, abreviado como grupo funcional que contiene boro) indica un grupo que contiene boro que se puede hidrolizar en presencia de agua para convertirse en un grupo de ácido borónico. Más específicamente, el grupo que contiene boro anterior significa un grupo funcional capaz de convertirse en un grupo de ácido borónico cuando se hidroliza en condiciones desde temperatura ambiente hasta 150 °C durante un período de 10 minutos a 2 horas por medio del uso, como disolvente, únicamente de agua, una mezcla de agua y un disolvente orgánico (por ejemplo, tolueno, xileno y acetona), una mezcla de una disolución de ácido bórico acuoso de 5 % y el disolvente orgánico anteriormente descrito, o similares. Los ejemplos representativos de dichos grupos funcionales pueden incluir grupos de éster de ácido borónico representados por medio de la siguiente fórmula general (II), grupos de anhídrido borónico representados por medio de la siguiente fórmula general (III) y grupos de sal de ácido borónico representados por medio de la siguiente fórmula general (IV):

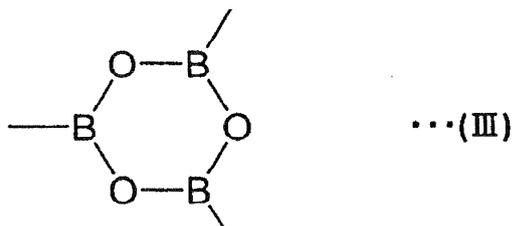
[quim. 2]



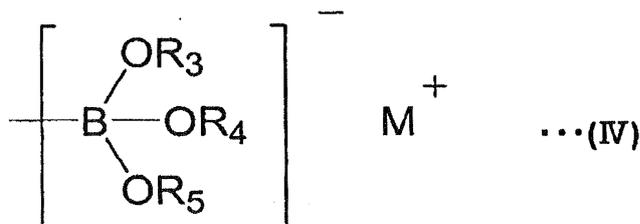
40 [en la que R₁ y R₂ representan un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo alifático (por ejemplo, un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono), un grupo de hidrocarburo alicíclico (por ejemplo, un grupo cicloalquilo y un grupo cicloalqueno), o un grupo de hidrocarburo aromático (por ejemplo, un grupo fenilo y un grupo bifenilo) y R₁ y R₂ también pueden ser el mismo grupo o grupos diferentes, respectivamente, aunque se elimina un caso en el que tanto R₁ como R₂ son átomos de hidrógeno. En este caso, el grupo de hidrocarburo alifático, el grupo de hidrocarburo alicíclico y el grupo de hidrocarburo aromático pueden tener un sustituyente, y R₁ y R₂ pueden combinarse juntos.

45

[quim. 3]



[quim. 4]



- 5 [en la que R₃, R₄ y R₅ representan un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo alifático, un grupo de hidrocarburo alicíclico o un grupo de hidrocarburo aromático como R₁ y R₂ mencionados anteriormente y R₃, R₄ y R₅ también pueden ser el mismo grupo o grupos diferentes, respectivamente. M representa metal alcalino.]

Los ejemplos específicos de grupo de éster de ácido borónico representado por medio de la fórmula general (II) pueden incluir grupo de éster dimetilico de ácido borónico, grupo de éster dietílico de ácido borónico, grupo de éster dipropílico de ácido borónico, grupo de éster diisopropílico de ácido borónico, grupo de éster dibutílico de ácido borónico, grupo de éster dihélico de ácido borónico, grupo de éster dicitclohexílico de ácido borónico, grupo de éster de etilen glicol de ácido borónico, grupo de éster de propilen glicol de ácido borónico, grupo de éster de 1,3-propanodiol de ácido borónico, grupo de éster de 1,3-butanodiol de ácido borónico, grupo de éster de neopentil glicol de ácido borónico, grupo de éster de catecol de ácido borónico, grupo de éster de glicerina de ácido borónico, grupo de éster de trimetiloletano de ácido borónico, grupo de éster de trimetilopropano de ácido borónico, grupo de dietanolamina de ácido borónico y similares.

Los grupos de sal de ácido borónico representados por medio de la fórmula general (IV) pueden ser grupos de sal de metal alcalino de ácido borónico, etc. Los ejemplos específicos incluyen grupo de boronato de sodio, grupo de boronato de potasio, y similares.

20 Entre dichos grupos funcionales que contienen boro, se prefieren los grupos de éster de ácido borónico cíclico, a la vista de la estabilidad térmica. Los ejemplos de éster de ácido borónico cíclico pueden incluir los grupos de éster de ácido borónico cíclico que contienen anillos de 5 miembros o de 6 miembros. Los ejemplos específicos pueden incluir grupo de éster de etilen glicol de ácido borónico, grupo de éster de propilen glicol de ácido borónico, grupo de éster de 1,3-propanodiol de ácido borónico, grupo de éster de 1,3-butanodiol de ácido borónico, grupo de éster de glicerina de ácido borónico y similares.

El injertado del compuesto que tiene un grupo de ácido borónico o grupos que contienen boro capaces de convertirse en un grupo de ácido borónico en presencia de agua hasta un copolímero de etileno-acetato de vinilo se puede llevar a cabo por medio de un método conocido tras introducir un doble enlace en el copolímero de etileno-acetato de vinilo por adelantado. Un método para introducir un doble enlace por adelantado puede incluir, por ejemplo, un método que comprende eliminar ácido acético de un copolímero de etileno-acetato de vinilo por medio de descomposición térmica, y método que comprende copolimerizar por medio de adición de un componente capaz de introducir un doble enlace, tal como butadieno e isopreno, cuando se copolimeriza etileno y acetato de vinilo y similares.

35 En el copolímero de etileno, acetato de vinilo y ácido o uno de sus derivados, como ácido o uno de sus derivados a copolimerizar con etileno y acetato de vinilo, se puede usar ácido carboxílico insaturado o uno de sus derivados y puede incluir, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido maleico; sales de los ácidos anteriores; éster (éster metílico, éster etílico y similares) de los ácidos anteriores; y anhídrido de los ácidos anteriores (anhídrido maleico, anhídrido itacónico y similares). Se puede usar un tipo de ellos de forma individual o también se pueden usar dos o más tipos en combinación. Entre ellos, se usa del modo más preferido anhídrido maleico. También se pueden transformar parcialmente los ácidos y anhídridos de ácido anteriores en sal o éster por medio de pos-modificación.

Un método para copolimerizar etileno, acetato de vinilo y un ácido o uno de sus derivados no está particularmente limitado, y del modo más preferido, se aplica un método conocido, tal como polimerización en bloque, polimerización

en disolución, polimerización en suspensión y polimerización por dispersión, siendo el más preferido polimerización en disolución.

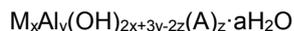
Preferentemente, EVAc modificado con ácido (F2) tiene una cantidad de modificación de ácido de 0,01 a 2 m mol/g. En caso de menos de 0,01 m mol/g, la reactividad con respecto a EVOH (E) se vuelve pobre y existe riesgo de compatibilidad insuficiente. Más preferentemente, la cantidad de modificación de ácido es de 0,02 m mol/g o más, e incluso más preferentemente de 0,05 m mol/g o más. Por el contrario, en caso de más de 2 m mol/g, la reactividad con respecto a EVOH (E) se vuelve excesiva, de manera que el producto moldeado se vuelve más susceptible de generar irregularidades. La cantidad de modificación de ácido es más preferentemente de 1,9 m mol/g o menos, e incluso más preferentemente de 1,5 m mol/g o menos. La cantidad de modificación de ácido de la presente invención significa, cuando se modifica con un ácido carboxílico insaturado o uno de sus derivados, una cantidad de componentes de ácido calculada por medio de división de un valor de ácido medido basado en JIS K2501 por medio de un peso molecular de hidróxido de potasio, y cuando se modifica con un compuesto que tiene un grupo de ácido borónico o grupos que contienen boro capaces de convertirse en un grupo de ácido borónico en presencia de agua, significa una cantidad de componentes de ácido calculada a partir de la proporción de hidrógeno adyacente al boro con respecto a hidrógeno en la cadena principal, a partir del espectro obtenido por medio de RMN-¹H tras disolución en cloroformo deuterado.

Desde la perspectiva de evitar la adhesión al husillo o al cilindro del dispositivo de extrusión durante el moldeo en masa fundida, es preferible que la composición de resina (A) contenga el S-EVOH (F1), aunque desde el punto de vista de mejorar la transparencia de la estructura de multicapa, es preferible, que la composición de resina (A) contenga el EVAc modificado con ácido (F2).

Como componentes presentes en la composición de resina (A), además de la poliolefina (D), el S-EVOH (F1) y/o EVAc modificado con ácido (F2) anteriores, es preferible mezclar un copolímero de etileno-acetato de vinilo no modificado (G) (en lo sucesivo, se puede abreviar como EVAc no modificado (G)). El EVAc no modificado (G) usado en la presente invención no está modificado con ácido. La mezcla de EVAc no modificado (G) permite mejorar la capacidad de dispersión de EVOH (E) y obtener buenas propiedades de barrera frente a gases tras el procesado de retorta. El EVAc no modificado (G) puede ser un copolímero aleatorio obtenido por medio de polimerización de etileno con acetato de vinilo por medio de un método conocido y también puede ser un copolímero terciario obtenido por medio de polimerización adicional de un monómero adicional no ácido y EVAc modificado obtenido por medio de modificación con una sustancia diferente de un ácido por medio de injertado o similares. El EVAc no modificado (G) tiene unidades de acetato de vinilo insaponificadas y su contenido es preferentemente de 2 a 40 % en moles y más preferentemente de 5 a 25 % en moles. Cuando el contenido de unidades de acetato de vinilo es menor de 2 % en moles o mayor de 40 % en moles, no se puede obtener un efecto suficiente para mejorar la capacidad de dispersión de EVOH (E). Preferentemente, EVAc (G) no modificado tiene un MI (medido a 190 °C, bajo la carga de 2160 g) de 0,1 a 50 g/10 minutos, más preferentemente de 0,5 a 30 g/10 minutos, e incluso más preferentemente de 1 a 20 g/10 minutos.

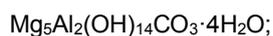
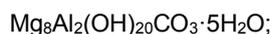
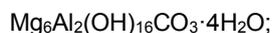
Como componentes presentes en la composición de resina (A), además de la poliolefina (D), EVOH (E), y S-EVOH (F1) y/o EVAc modificado con ácido (F2) anteriores, también es preferible mezclar una sal de metal (H) de ácido graso. La mezcla de la sal de metal (H) de ácido graso facilita evitar la generación de ojo de pez en el producto moldeado. La sal de metal (H) de ácido graso puede incluir una sal de metal o un ácido alifático superior que tiene un número de carbono de 10 a 26, tal como ácido laurico, ácido esteárico, ácido mirístico, ácido behénico y ácido montanoico, en particular una sal de metal del Grupo I, II o III de la tabla periódica, que es, por ejemplo, una sal de sodio, una sal de potasio, una sal de calcio y una sal de magnesio. También es posible usar una sal de cinc o una sal de plomo del ácido graso anterior. Entre estas, se prefiere una sal de metal del segundo grupo de la tabla periódica, tal como sal de calcio y sal de magnesio, ya que exhibe el efecto de adición en pequeña cantidad.

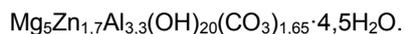
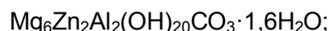
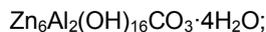
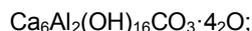
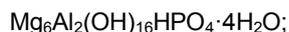
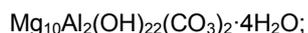
Además, como componentes presentes en la composición de resina (A), además de la poliolefina (D), EVOH (F) y S-EVOH (F1) y/o EVAc modificado con ácido (F2) anteriores, también es preferible mezclar hidrotalcita (I). La mezcla de hidrotalcita (I) facilita evitar la generación de ojo de pez en el producto moldeado. Preferentemente, la hidrotalcita (I) puede incluir hidrotalcita de sal doble (I) representada por medio de



(M indica uno o más de Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb y Sn, A indica CO₃ o HPO₄, x, y y z son números positivos, a es 0 o un número positivo, y 2x+3y-2z > 0).

En la hidrotalcita anterior, es preferible que M sea Mg, Ca o Zn, y más preferentemente que sea una combinación de dos o más de ellos. Entre estas hidrotalcitas, los ejemplos de las particularmente preferidas pueden ser como se muestra a continuación:





10 También es posible mezclar otros aditivos en la composición de resina (A) con tal de no inhibir los efectos de la invención. Los ejemplos de dicho aditivo pueden incluir un antioxidante, un absorbente ultravioleta, un plastificante, un antiestático, un lubricante, un material de relleno y otros compuestos poliméricos. Los ejemplos específicos de los aditivos pueden incluir los siguientes.

Antioxidante: 2,5-di-t-butilhidroquinona, 2,6-di-t-butil-p-cresol, 4,4'-tiobis(6-t-butilfenol), 2,2'-metilbis(4-metil-6-t-butilfenol), octadecil-3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionato, 4,4'-tiobis(6-t-butilfenol) y similares.

15 Absorbente ultravioleta: etilen-2-ciano-3,3'-difenilacrilato, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-t-butil-5'-metilfenil)5-clorobenzotriazol, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona y similares.

Plastificante: ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dioctilo, cera, parafina líquida, éster de fosfato y similares.

20 Antiestático: monoestearato de pentaeritritol, monopalmitato de sorbitán, poliolefinas sulfatadas, poli(óxido de etileno), carbocera y similares.

Lubricante: bis-esteramida de etileno, estearato de butilo y similares.

Material de relleno: fibras de vidrio, amiantos, balastonita, silicato de calcio y similares.

Además, también se pueden mezclar otros compuestos poliméricos en la composición de resina (A) con tal de que no inhiban las acciones y los efectos de la presente invención.

25 Es preferible que la composición de resina (A) contenga de 70 a 96 % en masa de la poliolefina (D). Cuando el contenido de poliolefina (D) es mayor de 96 % en masa, se hace difícil exhibir el efecto de mejora de las propiedades de barrera tras el procesado de retorta por parte de EVOH (E). Es más preferible que el contenido de poliolefina (D) sea de 94 % en masa o menos. Por el contrario, cuando el contenido de poliolefina (D) es menor de 70 % en masa, se produce un aumento de la cantidad de agua que penetra en la capa de EVOH (B) durante el
30 procesado de retorta y se produce un deterioro de las propiedades de barrera frente a gases. Es más preferible que el contenido de poliolefina (D) sea de 76 % en moles o más.

35 Es preferible que la composición de resina (A) contenga de 2 a 20 % en masa de EVOH (E). Cuando el contenido de EVOH (E) es mayor de 20 % en masa, las propiedades de barrera frente a gases tras el procesado de retorta pueden volverse defectuosas y también puede darse el caso de un aspecto defectuoso. Más preferentemente, el contenido de EVOH (E) es de 15 % en masa o menos, e incluso más preferentemente de 13 % en masa o menos. Por el contrario, cuando el contenido de EVOH (E) es menor de 2 % en masa, se hace difícil exhibir el efecto de mejora de las propiedades de barrera frente a gases tras el procesado de retorta por parte de EVOH (E). Es más preferible que el contenido de EVOH (E) sea de 3 % en masa o más.

40 La composición de resina (A) contiene de 0,3 a 2,0 % en masa de S-EVOH (F1) y/o EVAc modificado con ácido (F2). Cuando el contenido de S-EVOH (F1) es mayor de 2,0 % en masa, existe riesgo de generación de ojo de pez. Es preferible que el contenido de S-EVOH (F1) y/o EVAc modificado con ácido (F2) sea de 1,5 % en masa o menos. Por el contrario, cuando el contenido de S-EVOH (F1) y/o EVAc modificado con ácido (F2) es menor de 0,2 % en masa, la dispersión de EVOH (E) se vuelve insuficiente, y las propiedades de barrera frente a gases tras el procesado de retorta, en ocasiones, se ven deterioradas y, a veces, también el aspecto se ve deteriorado.

45 Es preferible que la composición de resina (A) contenga de 0,2 a 8,0 % en masa de EVAc no modificado (G). Cuando el contenido de EVAc no modificado (G) es mayor de 8,0 % en masa, existe riesgo de generación de ojo de pez. Es más preferible que el contenido de EVAc no modificado (G) sea de 6,0 % en masa o menos. Por el contrario, cuando el contenido de EVAc no modificado (G) es menor de 0,2 % en masa, la dispersión de EVOH (E) se vuelve insuficiente, y las propiedades de barrera frente a gases tras el procesado de retorta, en ocasiones, se ven deterioradas y el aspecto de la estructura de multicapa, a veces, también se ve deteriorado. Es más preferible que el
50 contenido de EVAc no modificado (G) sea de 0,5 % en masa o más.

5 Es preferible que la composición de resina (A) contenga de 0,02 a 1,0 % en masa de la sal de metal (H) de ácido graso. Cuando el contenido de la sal de metal (H) de ácido graso es mayor de 1,0 % en masa, en ocasiones, la transparencia de la capa de la composición de resina (A) se ve deteriorada. Es más preferible que el contenido de sal de metal (H) de ácido graso sea de 0,8 % en masa o menos. Por el contrario, cuando la sal de metal (H) del contenido de ácido graso es menor de 0,02 % en masa, es probable la generación de una parte quemada y un depósito adherido al husillo. Es más preferible que el contenido de sal de metal (H) de ácido graso sea de 0,05 % en masa o más.

10 Es preferible que la composición de resina (A) contenga de 0,02 a 1,0 % en masa de la hidrotalcita (I). Cuando el contenido de hidrotalcita (I) es mayor de 1,0 % en masa, en ocasiones, la transparencia de la capa de la composición de resina (A) se ve deteriorada. Es más preferible que el contenido de hidrotalcita (I) sea de 0,08 % en masa o menos. Por el contrario, cuando el contenido de hidrotalcita (I) es menor de 0,02 % en masa, en ocasiones, la fase de color de la estructura de multicapa se ve deteriorada. Es más preferible que el contenido de hidrotalcita (I) sea de 0,05 % en masa o más.

15 Se requiere que, en la composición de resina (A), EVOH (E) tenga una proporción en masa $[E/(F1+F2)]$ de 0,05 a 30 con respecto a la cantidad total de S-EVOH (F1) y EVAc modificado con ácido (F2). Cuando la proporción en masa $[E/(F1+F2)]$ es mayor de 30, la capacidad de dispersión de EVOH (E) es pobre y las propiedades de barrera frente a gases tras el procesado de retorta se vuelven defectuosas. La proporción en masa $[E/(F1+F2)]$ es preferentemente de 27 o menos y más preferentemente de 20 o menos. Por el contrario, cuando la proporción en masa $[E/(F1+F2)]$ es menor de 0,05, la dispersión de EVOH (E) se vuelve insuficiente, y las propiedades de barrera frente a gases tras el procesado de retorta se ven deterioradas y el aspecto también se ve deteriorado. Es preferible que la proporción en masa $[E/(F1+F2)]$ sea de 2 o más.

25 Es preferible que, en la composición de resina (A), EVAc no modificado (G) tenga una proporción en masa $[G/(F1+F2)]$ con respecto a la cantidad total de S-EVOH (F1) y EVAc modificado con ácido (F2) de 0,1 a 15. Cuando la proporción en masa $[G/(F1+F2)]$ es mayor de 15, las propiedades de barrera frente a gases tras el procesado de retorta se vuelven defectuosas. Es más preferible que la proporción en masa $[G/(F1+F2)]$ sea de 13 o menos. Por el contrario, cuando la proporción en masa $[G/(F1+F2)]$ sea menor de 0,1, la dispersión de EVOH (E) no se estabiliza y, en ocasiones, las propiedades de barrera frente a gases se vuelven pobres. Es más preferible que la proporción en masa $[G/(F1+F2)]$ sea de 1 o más.

30 El método de mezcla para obtener la composición de resina (A) no está particularmente limitado, y puede incluir: un método que comprende el amasado en masa fundida tras la mezcla en seco de la poliolefina (D), EVOH (E) y S-EVOH (F1) y/o EVAc modificado con ácido (F2) a la vez; un método que comprende el amasado en masa fundida de una parte de la poliolefina (D), EVOH (E) y S-EVOH (F1) y/o EVAc modificado con ácido (F2) por adelantado, seguido de mezcla de otros componentes y amasado en masa fundida; y un método que comprende el amasado en masa fundida tras la mezcla de una estructura de multicapa que comprende una parte de la poliolefina (D), EVOH (E) y S-EVOH (F1) y/o EVAc modificado con ácido (F2) en otros componentes.

35 Entre ellos, se prefiere un método de amasado en masa fundida de un fragmento de recortes recogidos y productos defectuosos generados durante la obtención de un objeto moldeado formada por una estructura de multicapa, incluyendo una capa de la poliolefina (D) y una capa de EVOH (E), y S-EVOH (F1) y/o EVAc modificado con ácido (F2). De este modo, el aditivo mezclado cuando se desecha el amasado en masa fundida recogido se denomina agente de reciclaje, y en la presente memoria, se usa S-EVOH (F1) y/o EVAc modificado con ácido (F2) como agente de reciclaje. Desde la perspectiva de evitar la adhesión al husillo o cilindro del dispositivo de extrusión, es preferible que el agente de reciclaje contenga S-EVOH (F1), mientras que desde la perspectiva de mejorar la transparencia de la estructura de multicapa, es preferible que el agente de reciclaje contenga EVAc modificado con ácido (F2). En este instante, en caso de añadir otro componente a S-EVOH (F1) y/o EVAc modificado con ácido (F2), es preferible que se amasen en masa fundida por adelantado para formar una composición de resina que contenga todos ellos, seguido de la adición de la misma a los fragmentos. Es preferible que dicho agente de reciclaje se mezcle con los fragmentos en forma de pellas. Es preferible que los fragmentos se sometan a pre-molienda para obtener un tamaño apropiado, y es preferible un método de producción de una composición de resina de la presente invención para mezclar en seco el agente de reciclaje en forma de pellas con los fragmentos molidos, seguido de amasado en masa fundida. Como fragmentos, se pueden obtener los fragmentos obtenidos a partir del producto moldeado y también se pueden usar fragmentos relacionados obtenidos a partir de dos o más objetos moldeados por medio de mezcla de los mismos. Debido a que, normalmente, la estructura de multicapa que incluye una capa de poliolefina (D) y una capa de EVOH (E) además tiene una capa de una resina adhesiva, los fragmentos obtenidos de este modo y la composición de resina obtenida por medio del uso de los mismos contiene la resina adhesiva.

55 Además, los fragmentos como materia prima para la composición de resina (A) pueden también estar formados por una estructura de multicapa que incluya una capa de recuperación. Es decir, se puede generar un producto moldeado formado por una estructura de multicapa que incluya una capa de recuperación formada por una composición de resina obtenida a partir de una recuperación y también se puede usar de nuevo una recuperación de fragmentos del producto moldeado como materia prima para una capa de recuperación en una estructura de multicapa similar.

60

5 Cuando la composición de resina (A) contiene componentes diferentes de la poliolefina (D), EVOH (E) y S-EVOH (F1) y/o EVAc modificado con ácido (F2), el método de mezcla de esos componentes no está particularmente limitado y se pueden mezclar en operaciones similares con cada uno de los componentes (D), (E) y (F1) y/o (F2) descritos anteriormente. Entre ellos, cuando la composición de resina (A) contiene EVAc no modificado (G), la sal de metal (H) de ácido graso o la hidrotalcita (I), es preferible añadir estos componentes a S-EVOH (F1) y/o EVAc modificado con ácido (F2) para usarlo como agente de reciclaje. Para un método de producción de dicho agente de reciclaje, se emplean métodos similares a los anteriores.

10 Se requiere que EVOH (E) tenga un diámetro medio de partícula de 0,1 a 1,8 μm y se disperse en una matriz de la poliolefina (D) en la capa de la composición de resina (A). Cuando el diámetro medio de EVOH (E) es mayor de 1,8 μm , la capacidad de dispersión de EVOH (E) es pobre y las propiedades de barrera tras el procesado de retorta se vuelven defectuosas. Preferentemente, EVOH (E) tiene un diámetro medio de partícula de 1,7 μm o menos y más preferentemente de 1,5 μm o menos. Por el contrario, hacer que el diámetro medio de partícula de EVOH (E) sea menor de 0,1 μm no resulta real, ya que cabe esperar que el efecto de mejora de las propiedades de barrera frente a gases no merezca la pena debido al enorme esfuerzo que se requiere.

15 Cuando la capacidad de dispersión de EVOH (E) de la composición de resina (A) es buena, aumenta el área superficial de EVOH (E), de manera que EVOH (E) de la composición de resina (A) tiende a absorber humedad de forma fácil durante el procesado de retorta, y además la humedad de EVOH (E) en la composición de resina (A) tiende a disminuir tras el procesado de retorta.

20 La estructura de multicapa de la presente invención es una estructura de multicapa que tiene una capa de la composición de resina (A) y una capa de EVOH (B) obtenida como se ha mostrado anteriormente, y una capa de poliolefina (C) dispuesta en un lado o ambos lados de esas capas. En este momento, como EVOH (B), es posible usar lo que es igual a EVOH (E). Como poliolefina (C), también es posible usar lo que es igual a la poliolefina (D).

25 Es preferible que la poliolefina (C) tenga un punto de fusión de 120 a 220 $^{\circ}\text{C}$ desde la perspectiva de resistencia térmica en las condiciones de procesado de retorta (120 $^{\circ}\text{C}$, 0,15 MPa, durante 30 minutos). Más preferentemente, la poliolefina (C) tiene un punto de fusión de 122 $^{\circ}\text{C}$ o más y más preferentemente de 210 $^{\circ}\text{C}$ o menos.

30 Como método para producir la estructura de multicapa de la presente invención, el denominado moldeo por co-extrusión, es preferible usar un número de dispositivos de extrusión que corresponda a los tipos de capa de resina y capas de laminado de la masa fundida de resina en cada dispositivo de extrusión para el moldeo por extrusión simultáneo. Como otro método, también es posible emplear un método de moldeo, tal como revestimiento por extrusión y laminado en seco. Además, la estructura de multicapa de la presente invención, se somete a una operación de estirado, tal como estirado uniaxial, estirado biaxial y estirado por soplado, permitiendo de este modo también la obtención de un objeto moldeado que tiene propiedades mecánicas mejoradas, propiedades de barrera frente a gases y similares.

35 La estructura de multicapa de la presente invención tiene una capa de la composición de resina (A) y una capa de EVOH (B), y una capa de poliolefina (C) dispuesta en un lado o ambos lados de esas capas. También es preferible tener: la capa de la composición de resina (A); la capa de EVOH (B); y las capas de poliolefina (C) dispuestas en un lado o ambos lados intercalándolas. Indicando una resina adhesiva como (AD), es preferible tener una constitución de capa como se muestra a continuación. De este modo, como resina adhesiva, preferentemente es posible usar la resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico insaturado o uno de sus derivados.

Cinco capas	C/AD/B/AD/A
Seis capas	C/A/AD/B/AD/C
	C/A/AD/B/AD/A
Siete capas	C/A/AD/B/AD/A/C
Ocho capas	C/A/AD/B/AD/B/AD/C
	C/A/AD/B/AD/B/AD/A
	C/A/AD/B/AD/B/AD/A/C

40 Entre todas, se prefiere una estructura de multicapa en la cual las capas de la composición de resina (A) se dispongan sobre ambos lados, intercalando la capa de EVOH (B) y la capa de poliolefina (C) se disponga de forma adicional sobre un lado o sobre ambos lados de todas esas capas. También se prefiere una estructura de multicapa en la cual las capas de la composición de resina (A) estén dispuestas sobre ambos lados, intercalando la capa de EVOH (B) y las capas de poliolefina (C) se dispongan de forma adicional en ambos lados intercalando todas esas capas. Cuando las capas de la composición (A) se dispongan sobre ambos lados de la capa de EVOH (B), las partículas de EVOH (E) dispersadas en la composición de resina (A) absorben la humedad, evitando de este modo un aumento del porcentaje del contenido de humedad de la capa de EVOH (B) durante el procesado de retorta.

Como resultado de ello, se evita una disminución de las propiedades de barrera frente a gases de la estructura de multicapa durante el procesado de retorta. Además, tras el procesado de retorta, la liberación de humedad en la composición de resina (A) es rápida, de manera que las propiedades de barrera frente a gases de la estructura de multicapa se recuperan de forma rápida.

5 Se requiere que la capa de la composición de resina (A) de la estructura de multicapa de la presente invención presente un espesor de 50 a 1000 μm . Cuando la capa de la composición de resina (A) tiene un espesor de más de 1000 μm , el aspecto de la estructura de multicapa se vuelve defectuoso. Es preferible que la capa de la composición de resina (A) tenga un espesor de 950 μm o menos. Por el contrario, cuando la capa de la composición de resina (A) tiene un espesor de menos de 50 μm , las propiedades de barrera frente a gases se vuelven defectuosas tras el
10 procesado de retorta. Es preferible que la capa de la composición de resina (A) tenga un espesor de 100 μm o más.

Se requiere que la capa de la poliolefina (C) de la estructura de multicapa de la presente invención tenga un espesor de 25 a 1000 μm . Cuando la estructura de multicapa de la presente invención tiene una capa de la composición de resina (A), una capa de EVOH (B) y capas de poliolefina (C) dispuestas sobre ambos lados, intercalando esas capas, es preferible que ambas capas de la poliolefina (C) sobre ambos lados tengan un espesor de 25 a 1000 μm .
15 Un caso en el que las capas de poliolefina (C) tienen un espesor de más de 1000 μm no resulta preferido desde la perspectiva de eficiencia económica. Es preferible que las capas de la poliolefina (C) tengan un espesor de 800 μm o menos. Por el contrario, en un caso en el que las capas de la poliolefina (C) tienen un espesor de menos de 25 μm , tiene lugar un aspecto defectuoso. Preferentemente, las capas de la poliolefina (C) tienen un espesor de 50 μm o más y más preferentemente de 100 μm o más.

20 Es preferible que toda la estructura de multicapa de la presente invención tenga un espesor de 200 a 10000 μm . Un caso en el que toda la estructura de multicapa tiene un espesor más grueso que 10000 μm no resulta preferido desde la perspectiva de eficiencia económica. Es más preferible que toda la estructura de multicapa tenga un espesor de 8000 μm o menos. Por el contrario, en un caso en el que toda la estructura de multicapa tiene un espesor de menos de 200 μm , en ocasiones la estructura se rompe debido a una resistencia insuficiente de la
25 estructura de multicapa. Preferentemente, toda la estructura de multicapa tiene un espesor de menos de 400 μm e incluso más preferentemente de 500 μm o más.

Es preferible que, en la estructura de multicapa de la presente invención, la capa de EVOH (B) tenga un espesor de 6 a 12 % del espesor de toda la estructura de multicapa. Cuando la capa de EVOH (B) tiene un espesor mayor de 12 % del espesor de toda la estructura de multicapa, en ocasiones aparecen defectos de moldeo. Es más preferible
30 que la capa de EVOH (B) tenga un espesor de 10 % o menos del espesor de toda la estructura de multicapa. Por el contrario, cuando la capa de EVOH (B) tiene un espesor más fino de 6 % del espesor de toda la estructura de multicapa, la ausencia de uniformidad en el espesor de EVOH se hace mayor, de manera que es probable que las propiedades de barrera frente a gases se vuelvan defectuosas. Es más preferible que la capa de EVOH (B) tenga un espesor de 6,5 % o más del espesor de toda la estructura de multicapa.

35 Aunque las aplicaciones del producto moldeado formado por la estructura de multicapa de la presente invención no están particularmente limitadas, es preferible que sean un recipiente. Como forma de recipiente, los ejemplos pueden incluir una bolsa, botella, copa y similares. Debido a que el recipiente formado por la estructura de multicapa de la presente invención exhibe excelentes propiedades de barrera frente a gases en condiciones de temperatura y humedad elevadas, resulta particularmente preferido como recipiente para el procesado de retorta. Para el
40 procesado de retorta, incluso diferente del procesado de retorta regular para calentar a 100 °C o más y añadir presión, también se emplean procesado de retorta con vapor, procesado de retorta con cascada de agua, procesado de retorta con microondas y similar.

La estructura de multicapa de la presente invención no disminuye de forma sencilla las propiedades de barrera frente a gases incluso tras el paso por un procesado en condiciones de temperatura elevada y humedad elevada tal
45 como el procesado de retorta. En un caso de procesado de retorta de la estructura de multicapa durante 30 minutos a 120 °C y 0,15 MPa, es preferible que la tasa de transmisión de oxígeno tras 24 horas sea de 0,1 a 6 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$. Esto significa que, cuando se mide en un ambiente a 20 °C y humedad relativa a 65 % durante 24 horas desde el procesado de retorta, en una condición de una presión diferencial de oxígeno de 1 atmósfera, el volumen de oxígeno que se transmite a través de la estructura de multicapa que tiene un área de 1 m^2 durante un día es de 0,1 a 6 cc.
50 Una tasa de transmisión de oxígeno más preferida tras el procesado de retorta es de 5,5 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ o menos.

Además, el recipiente de multicapa es útil para un recipiente para envasado de alimentos, un recipiente para envasado de medicamentos y similares que requieren un procesado de retorta. Un envase que tenga un contenido en su interior también es una realización preferida. También constituye una realización preferida el procesado de retorta del envase para el procesado de esterilización y el procesado de desinfección.

55 Ejemplos

En los presentes ejemplos, se usaron las siguientes materias primas. En los Ejemplos de Producción, Ejemplos y Ejemplos Comparativos siguientes, las partes están basadas en masa, a menos que se especifique lo contrario.

ES 2 573 512 T3

[Poliolefina (C) y Poliolefina (D)]

PP-1: polipropileno [densidad de 0,90 g/cm³, índice en masa fundida de 1,4 g/10 minutos (ASTM-D 1238, 230 °C, carga de 2160 g)], "NOVATEC PP EA7A" producido por Japan Polypropylene Corporation.

[EVOH (B) y EVOH (E)]

- 5 EVOH-1: contenido de etileno de 32 % en moles, grado de saponificación de 99,7 % en moles, viscosidad limitante de 1,1 dl/g a 30 °C en fenol acuoso, densidad de 1,15 g/cm³, índice en masa fundida de 1,6 g/10 minutos (ASTM-D 1238, 230 °C, carga de 2160 g).

[S-EVOH (F1)]

- 10 F-1: contenido de etileno de 89 % en moles, grado de saponificación de 97 % en moles, índice en masa fundida de 5,1 g/10 minutos (ASTM-D 1238, 190 °C, carga de 2160 g)

[EVA modificado con ácido (F2)]

F-2: contenido de etileno de 89 % en moles, valor de ácido de 10 mg de KOH/g (JIS K 2501-2003), índice en masa fundida de 16,0 g/10 minutos (ASTM-D 1238, 190 °C, carga de 2160 g).

[EVAc no modificado (G)]

- 15 G-1: contenido de acetato de vinilo de 19 % en masa (7 % en moles), índice en masa fundida de 2,5 g/10 minutos (ASTM-D 1238, 190 °C, carga de 2160 g), "EVAFLEX EV460" producido por Du Pont-Mitsui Co., Ltd.

[Sal de Metal (H) de Ácido Graso]

H-1: estearato de calcio

[Hidrotalcita (I)]

- 20 I-1: "ZHT-4A" producido por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.

[Otros]

LDPE: densidad de 0,92 g/cc, índice en masa fundida de 2,5 g/10 minutos (ASTM-D 1238, 230 °C, carga de 2160 g), "F120 N" producido por Ube-Maruzen Polyethylene Kabushiki Kaisha

- 25 Resina Adhesiva: densidad de 0,90 g/cm³, índice en masa fundida de 3,2 g/10 minutos (ASTM-D 1238, 230 °C, carga de 2160 g), "MODIC AP P604V" producido por Mitsubishi Chemical Corporation.

Antioxidante: pentaeritritol-tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], "IRGANOX 1010" producido por Ciba Specialty Chemicals Inc.

- 30 Se llevaron a cabo las mediciones en los siguientes métodos respectivamente para una película de multicapa obtenida en el Ejemplo respecto a un diámetro de partícula dispersada de EVOH (E) presente en la capa de la composición de resina (A), una tasa de transmisión de oxígeno antes y después del procesado de retorta y un aspecto del recipiente termoconformado.

[Diámetro de Partícula Dispersada de EVOH (E) Presente en la Capa de la Composición de Resina (A)]

- 35 Se cortó con precaución una película de multicapa con un microtomo en la dirección perpendicular a la superficie de la película y se extrajo de forma adicional una capa de composición de resina (A) usando un bisturí. Se depositó platino usando vapor sobre el corte transversal expuesto en una atmósfera de presión reducida. Se tomó un dibujo del corte transversal con el platino depositado con vapor usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) con un aumento de 10000, se escogió una zona de este dibujo que incluía aproximadamente 20 partículas de EVOH (E), se midieron los diámetros de partícula de las respectivas imágenes de partícula de la zona, y se calculó su valor medio para definirlo como diámetro de partícula dispersada. Para los diámetros de partícula de las respectivas partículas,
- 40 se midió un diámetro más grande (parte más larga) de las partículas observadas en el dibujo para definirlo como el diámetro de partícula. Se corta la película en sentido vertical en la dirección de extrusión, y se tomó el dibujo a partir de la dirección vertical hasta el corte transversal.

[Tasa de Transmisión de Oxígeno antes del Procesado de Retorta (OTR antes del Procesado de Retorta)]

- 45 Tras dejar una película de multicapa en un espacio a 20 °C y 65 % de HR durante un día, se midió la tasa de transmisión de oxígeno. Se calculó usando cc/m²·día·atm como unidad. Las condiciones de medición fueron las siguientes.

Sistema de Medición de Tasa de Transmisión de Oxígeno: MOCANOX-TRAN 2/20 (fabricado por Modern Controls,

Inc.)

Presión de Oxígeno: 1 atmósfera

Presión de Gas Portador: 1 atmósfera

[Tasa de Transmisión de Oxígeno tras el Procesado de Retorta (OTR tras el Procesado de Retorta)]

- 5 Se sometió a procesado de retorta con agua caliente la película multicapa en condiciones de 120 °C, 30 minutos, 0,15 MPa con un aparato de procesado de retorta ("Flaver Ace RCS-60" fabricado por Hisaka Works, Ltd.). Tras el procesado de retorta, se detuvo el calentamiento. En el momento en el que la temperatura del interior del aparato de procesado de retorta fue de 60 °C, se extrajo la película de multicapa del aparato de procesado de retorta. Tras dejar la película de multicapa en un espacio a 20 °C y 65 % de HR durante un día, se midió la tasa de transmisión de oxígeno. Se calculó usando $\text{cc/m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$ como unidad. Las condiciones de medición fueron las siguientes.

Sistema de Medición de Tasa de Transmisión de Oxígeno: MOCONOX-TRAN 2/20 (fabricado por Modern Controls, Inc.)

Presión de Oxígeno: 1 atmósfera

Presión de Gas Portador: 1 atmósfera

- 15 [Aspecto del Recipiente Termoconformado]

Se prepararon cinco recipientes termoconformados de forma aleatoria, y se observó y evaluó visualmente un lado de cada recipiente a través de una lámpara fluorescente como se muestra a continuación.

A: sin bandas, fase de color constante

B: con bandas, fase de color discontinua

- 20 [Producción del Lote Maestro]

De acuerdo con los siguientes métodos, se obtuvieron los siguientes lotes maestros (MB1 a MB8).

MB1

- 25 Usando F-1 como S-EVOH (F1), G-1 como EVAc (G), H-1 como sal de metal (H) de ácido graso, I-1 como hidrotalcita (I), y un antioxidante, se mezclaron por medio de mezcla en seco para disponer de una proporción en masa de F-1/G-1/H-1/I-1/antioxidante = 25/67,5/5/2,5/0,2. Se amasó en masa fundida la mezcla obtenida de este modo a una temperatura de extrusión de 200 °C usando un dispositivo de extrusión de husillo gemelar en co-rotación (TEX-30 N fabricado por Japan Steel Works, Ltd.) de 30 mm de diámetro, seguido de formación de pellas para obtener un lote maestro (MB1).

MB2

- 30 Usando F-1 como S-EVOH (F1), G-1 como EVAc (G), H-1 como sal de metal (H) de ácido graso, I-1 como hidrotalcita (I) y un antioxidante, se amasaron en masa fundida de la misma forma que MB1, mezclándolos por medio de mezcla en seco para disponer de una proporción en masa de F-1/G-1/H-1/I-1/antioxidante = 14,3/78,2/5/2,5/0,2 para obtener un lote maestro (MB2).

MB3

- 35 Usando F-1 como S-EVOH (F1), LDPE, H-1 como sal de metal (H) de ácido graso, I-1 como hidrotalcita (I) y un antioxidante, se amasaron en masa fundida de la misma forma que MB1, mezclándolos por medio de mezcla en seco para tener una proporción en masa de F-1/LDPE/H-1/I-1/antioxidante = 25/67,5/5/2,5/0,2 para obtener un lote maestro (MB3).

MB4

- 40 Usando F-1 como S-EVOH (F1), G-1 como EVAc (G), H-1 como sal de metal (H) de ácido graso, I-1 como hidrotalcita (I) y un antioxidante, se amasaron en masa fundida de la misma forma que MB1, mezclándolos por medio de mezcla en seco para disponer de una proporción en masa de F-1/G-1/H-1/I-1/antioxidante = 50/42,5/5/2,5/0,2 para obtener un lote maestro (MB4).

MB5

- 45 Usando F-2 como EVA modificado con ácido (F2), G-1 como EVAc (G), H-1 como sal de metal (H) de ácido graso, I-1 como hidrotalcita (I) y un antioxidante, se amasaron en masa fundida de la misma forma que MB1, mezclándolos por medio de mezcla en seco para disponer de una proporción de F-2/G-1/H-1/I-1/antioxidante = 25/67,5/5/2,5/0,2

para obtener un lote maestro (MB5).

MB6

5 Usando F-2 como EVA modificado con ácido (F2), LDPE, H-1 como sal de metal (H) de ácido graso, I-1 como hidrotalcita (I) y un antioxidante, se amasaron en masa fundida de la misma forma que MB1, mezclándolos por medio de mezcla en seco para disponer de una proporción de F-2/LDPE/H-1/I-1/antioxidante = 25/67,5/5/2,5/0,2 para obtener un lote maestro (MB6).

MB7

10 Usando F-1 como S-EVOH (F1), G-1 como EVAc (G), H-1 como sal de metal (H) de ácido graso, I-1 como hidrotalcita (I) y un antioxidante, se amasaron en masa fundida de la misma forma que MB1, mezclándolos por medio de mezcla en seco para disponer de una proporción en masa de F-1/G-1/H-1/I-1/antioxidante = 5/85,0/5/5/0,2 para obtener un lote maestro (MB7).

MB8

15 Usando F-2 como EVA modificado con ácido (F2), G-1 como EVAc (G), H-1 como sal de metal (H) de ácido graso, I-1 como hidrotalcita (I) y un antioxidante, se amasaron en masa fundida de la misma forma que MB1, mezclándolos por medio de mezcla en seco para disponer de una proporción de F-2/G-1/H-1/I-1/antioxidante = 10/82,5/5/2,5/0,2 para obtener un lote maestro (MB8).

Ejemplo 1

[Producción de Recuperación]

20 Usando PP-1 como poliolefina (D) para las capas más externas, EVOH-1 como EVOH (E) para la capa más interna, "MODIC AP P604V" como las capas de resina adhesivas, se llevó a cabo una coextrusión de cinco capas de tres tipos de capa de poliolefina/capa de resina adhesiva/capa de EVOH/capa de resina adhesiva/capa de poliolefina = 340 μm /30 μm /60 μm /30 μm /340 μm con una boquilla de bloque de alimentación para preparar una estructura de multicapa. Se suministraron las respectivas resinas al bloque de alimentación usando un dispositivo de extrusión de 32 mm de diámetro para las capas de poliolefina, un dispositivo de extrusión de 22 mm de diámetro para las capas de resina adhesivas y un dispositivo de extrusión de 20 mm de diámetro para la capa de EVOH, respectivamente. La temperatura de la extrusión fue de 220 °C para cada resina, y las temperaturas en la sección de la boquilla y la sección del bloque de alimentación fueron también de 220 °C.

30 Posteriormente, la estructura de multicapa obtenida de este modo se molió con un dispositivo de molienda de mallas metálicas de 8 mm de diámetro para obtener una recuperación. La recuperación obtenida de este modo tuvo una proporción en masa de cada componente de PP-1/EVOH-1/resina adhesiva = 83,3/9,4/7,3.

[Preparación de la Película de Multicapa]

35 Usando PP-1 como la poliolefina (C) para las capas más externas, una composición de resina (A) que tiene la recuperación y el lote maestro (MB1) mezclado en la misma en una proporción en masa de recuperación/lote maestro (MB1) = 100/3 para las capas adyacentes a las capas más externas, EVOH-1 como EVOH (B) para la capa más interna, y "MODIC AP P604V" como las capas de resina adhesivas, se llevó a cabo una coextrusión de siete capas de cuatro tipos de capa de poliolefina/capa de composición de resina (A)/capa de resina adhesiva/capa de EVOH/capa de resina adhesiva/capa de composición de resina (A)/capa de poliolefina = 120 μm /220 μm /30 μm /60 μm /30 μm /220 μm /120 μm con una boquilla de bloque de alimentación para preparar una estructura de multicapa. Se suministraron las respectivas resinas al bloque de alimentación usando un dispositivo de extrusión de 32 mm de diámetro para las capas de poliolefina y las capas de composición de resina (A), un dispositivo de extrusión de 25 mm de diámetro para las capas de resina adhesivas y un dispositivo de extrusión de 20 mm de diámetro para la capa de EVOH, respectivamente. La temperatura de la extrusión fue de 220 °C para cada resina, y las temperaturas en la sección de la boquilla y la sección del bloque de alimentación fueron también de 220 °C.

45 Tomando las películas de multicapa obtenidas de este modo, se midió el diámetro de partícula de EVOH (E) de la capa de composición de resina (A). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Se sometió a termoconformación la película de multicapa obtenida de este modo para obtener un recipiente termoconformado. Las condiciones de conformación fueron las siguientes.

Máquina de Termoconformación: máquina de conformación de extracción profunda de presión de vacío, modelo FX-0431-3 (fabricada por Asano Seisakusho)

50 Presión de Aire Comprimido: atmósferas de 5 kgf/cm^2

Forma de la Boquilla (Forma de Copa Redonda): para superior de 75 mm de diámetro, para inferior de 60 mm de diámetro, profundidad de 30 mm, proporción de extracción S = 0,4).

Temperatura de la Boquilla: 70 °C

Temperatura de la Lámina: 130 °C

Temperatura del Dispositivo de Calentamiento: 400 °C

Dimensiones del Pistón: 45 mm de diámetro x 64 mm

5 Temperatura del Pistón: 120 °C

Se evaluó el aspecto de un recipiente termoconformado obtenido de este modo y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 2

10 Se preparó una película de multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1 usando un lote maestro (MB2) en lugar del lote maestro (MB1) para obtener un recipiente termoconformado para evaluación. La constitución de las capas se muestra en la Tabla 1, y la composición de la composición de resina (A) y los resultados de la evaluación de la estructura de multicapa se muestran de forma colectiva en la Tabla 2.

Ejemplo 3

15 Se preparó una película de multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1 definiendo un espesor de capa de la estructura de multicapa usada para la producción de la recuperación del Ejemplo 1 como capa de poliolefina/capa de resina adhesiva/capa de EVOH/capa de resina adhesiva/capa de poliolefina = 390 μm /3,5 μm /7 μm /3,5 μm /390 μm para obtener un recipiente termoconformado para evaluación. La proporción en masa de cada componente de la recuperación fue de PP-1/EVOH-1/resina adhesiva = 98,0/1,1/0,9. La constitución de la capa se muestra en la Tabla 1, y la composición de la composición de resina (A) y los resultados de la evaluación de la estructura de multicapa se muestran de forma colectiva en la Tabla 2.

Ejemplo 4

25 Se preparó una película de multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1 definiendo el espesor de capa de la película de multicapa del Ejemplo 1 como capa de poliolefina/capa de composición de resina (A)/capa de resina adhesiva/capa de EVOH/capa de resina adhesiva/capa de composición de resina (A)/capa de poliolefina = 220 μm /120 μm /30 μm /60 μm /30 μm /120 μm /220 μm para obtener un recipiente termoconformado para evaluación. La constitución de la capa se muestra en la Tabla 1 y la composición de la composición de resina (A) y los resultados de la evaluación de la estructura de multicapa se muestran colectivamente en la Tabla 2.

Ejemplo 5

30 Se preparó una película de multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1 usando el lote maestro (MB3) en lugar del lote maestro (MB1) para obtener un recipiente termoconformado para evaluación. La constitución de la capa se muestra en la Tabla 1 y la composición de la composición de resina (A) y los resultados de evaluación de la estructura de multicapa se muestran colectivamente en la Tabla 2.

Ejemplo 6

35 Se preparó una película de multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1, definiendo un espesor de capa de la estructura de multicapa usada para la producción de la recuperación en el Ejemplo 1 en forma de capa de poliolefina/capa de resina adhesiva/capa de EVOH/capa de resina adhesiva/capa de poliolefina = 200 μm /20 μm /120 μm /20 μm /200 μm y usando el lote maestro (MB4) en lugar del lote maestro (MB1) para obtener un recipiente termoconformado para evaluación. La proporción en masa de cada componente de la recuperación fue PP-1/EVOH-1/resina adhesiva = 67,4/25,8/6,7. La constitución de las capas se muestra en la Tabla 1 y la composición de la composición de resina (A) y los resultados de evaluación de la estructura de multicapa se muestran de forma colectiva en la Tabla 2.

Ejemplo 7

45 Se preparó una película de multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1, usando el lote maestro (MB5) en lugar del lote maestro (MB1) para obtener un recipiente termoconformado para evaluación. La constitución de las capas se muestra en la Tabla 1 y la composición de la composición de resina (A) y los resultados de la evaluación de la estructura de multicapa se muestran colectivamente en la Tabla 2.

Ejemplo 8

50 Se preparó una película de multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1, usando el lote maestro (MB6) en lugar del lote maestro (MB1) para obtener un recipiente termoconformado para evaluación. La constitución de las capas se muestra en la Tabla 1 y la composición de la composición de resina (A) y los resultados de la evaluación de la

estructura de multicapa se muestran colectivamente en la Tabla 2.

Ejemplo 9

5 Se preparó una película de multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1 definiendo una constitución de capa y un espesor de capa de la película de multicapa del Ejemplo 1 como capa de poliolefina/capa de composición de resina (A)/capa de resina adhesiva/capa de EVOH/capa de resina adhesiva/capa de composición de resina (A) = 120 μm /220 μm /30 μm /60 μm /30 μm /340 μm y llevando a cabo una co-extrusión de seis capas de cuatro tipos para obtener un recipiente termoconformado para evaluación. Cuando se obtiene el recipiente termoconformado, se establece la capa de poliolefina como la capa más interna. La constitución de capas se muestra en la Tabla 1 y la composición de la composición de resina (A) y los resultados de la evaluación de la estructura de multicapa se muestran colectivamente en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 1

15 Se preparó una película de multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando el lote maestro (MB7) en lugar del lote maestro (MB1) para obtener un recipiente termoconformado para evaluación. La constitución de capas se muestra en la Tabla 1 y la composición de la composición de resina (A) y los resultados de la evaluación de la estructura de multicapa se muestran colectivamente en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 2

20 Se preparó una película de multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1 definiendo un espesor de capa de la estructura de multicapa usada para la producción de la recuperación del Ejemplo 1 como capa de poliolefina/capa de resina adhesiva/capa de EVOH/capa de resina adhesiva/capa de poliolefina = 200 μm /20 μm /120 μm /20 μm /200 μm para obtener un recipiente termoconformado para evaluación. La proporción en masa de cada componente de la recuperación fue PP-1/EVOH-1/resina adhesiva = 67,4/25,8/6,7. La constitución de capas se muestra en la Tabla 1 y la composición de la composición de resina (A) y los resultados de evaluación de la estructura de multicapa se muestran colectivamente en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 3

25 Se preparó una película de multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1 definiendo un espesor de capa de la película de multicapa del Ejemplo 1 como capa de poliolefina/capa de composición de resina (A)/capa de resina adhesiva/capa de EVOH/capa de resina adhesiva/capa de composición de resina (A)/capa de poliolefina = 320 μm /20 μm /30 μm /60 μm /30 μm /20 μm /320 μm para obtener un recipiente termoconformado para evaluación. La constitución de capas se muestra en la Tabla 1 y la composición de la composición de resina (A) y los resultados de la evaluación de la estructura de multicapa se muestran colectivamente en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 4

35 Se preparó una película de multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1 definiendo un espesor de capa de la película de multicapa del Ejemplo 1 como capa de poliolefina/capa de composición de resina (A)/capa de resina adhesiva/capa de EVOH/capa de resina adhesiva/capa de composición de resina (A)/capa de poliolefina = 20 μm /320 μm /30 μm /60 μm /30 μm /320 μm /20 μm para obtener un recipiente termoconformado para evaluación. La constitución de capas se muestra en la Tabla 1 y la composición de la composición de resina (A) y los resultados de la evaluación de la estructura de multicapa se muestran colectivamente en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 5

40 Se preparó una película de multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1 usando el lote maestro (MB8) en lugar del lote maestro (MB1) para obtener un recipiente termoconformado para evaluación. La constitución de capas se muestra en la Tabla 1 y la composición de la composición de resina (A) y los resultados de la evaluación de la estructura de multicapa se muestran colectivamente en la Tabla 2.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5
Capa de Poliolefina (C)	120 µm	120	120	220	120	120	120	120	-	120	120	320	20	120
Capa de Composición de Resina (A)	220 µm	220	220	120	220	220	220	220	340	220	220	20	320	220
Capa Adhesiva	30 µm	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Capa de EVOH (B)	60 µm	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Capa Adhesiva	30 µm	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Capa de Composición de Resina (A)	220 µm	220	220	120	220	220	220	220	220	220	220	20	320	220
Capa de Poliolefina (C)	120 µm	120	120	220	120	120	120	120	120	120	120	320	20	120
Espesor Total	800 µm	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
Proporción de Espesor de Capa de EVOH (B)	7,5 %	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5
Polioléfina (D)	83,3	83,3	98,0	83,3	83,3	67,4	83,3	83,3	83,3	83,3	67,4	83,3	83,3	83,3
EVOH (E)	9,4	9,4	1,1	9,4	9,4	25,8	9,4	9,4	9,4	9,4	25,8	9,4	9,4	9,4
S-EVOH (F1)	0,75	0,43	0,75	0,75	0,75	1,5	0	0	0,75	0,15	0,75	0,75	0,75	0
EVA modificado con ácido (F2)	0	0	0	0	0	0	0,75	0,75	0	0	0	0	0	0,30
EVAc (G)	2,02	2,34	2,02	2,02	0	1,27	2,02	0	2,02	2,54	2,02	2,02	2,02	2,47
Sal de Metal (H) de ácido graso	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Hidrotalcita (I)	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,15	0,075	0,075	0,075	0,075
Resina Adhesiva	7,3	7,3	0,9	7,3	7,3	6,7	7,3	7,3	7,3	7,3	6,7	7,3	7,3	7,3
Antioxidante	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
LDPE	0	0	0	0	2,02	0	0	2,02	0	0	0	0	0	0
E/(F1 + F2)	12,5	21,9	1,5	12,5	12,5	17,2	12,5	12,5	12,5	62,7	34,4	12,5	12,5	31,3
G/(F1 + F2)	2,69	5,44	2,69	2,69	0	0,85	2,69	0	2,69	16,9	2,69	2,69	2,69	8,23
(E) ¹	9,1	9,1	1,0	9,1	9,1	25,1	9,1	9,1	9,1	9,1	25,1	9,1	9,1	9,1
Diámetro de Partícula Dispersada de EVOH (E) (µm)	1,2	1,4	1,2	1,2	1,7	1,7	1,1	1,5	1,2	2,1	2,3	1,2	1,2	1,9
OTR antes del Procesado de Retorta ²	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6
OTR tras el Procesado de Retorta ²	3,7	3,8	4,9	5,7	4,2	5,9	3,6	3,9	3,6	7,2	9,7	6,3	4,1	6,2
Aspecto	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A

¹% en masa de EVOH (E) en la composición de resina (A)

² unidad: cc/cm²-día-atm

5 A partir de los resultados de la Tabla 2, se comprende que las estructuras de multicapa de los Ejemplos 1 a 9 que tienen todas la proporción en masa $[E/(F1+F2)]$ de EVOH (E) con respecto a la cantidad total de S-EVOH (F1) y EVAc modificado con ácido (F2), el diámetro de partícula dispersada de EVOH (E), el espesor de capa de la composición de resina (A) y el espesor de capa de la poliolefina (C) en el alcance de las presentes reivindicaciones, fueron excelentes en cuanto a todos los OTR antes del procesado de retorta, los OTR después del procesado de retorta y el aspecto.

10 Los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 5 que tienen la proporción en masa elevada $[E/(F1+F2)]$ de EVOH (E) con respecto a la cantidad total de S-EVOH (F1) y EVAc modificado con ácido (F2) y el diámetro de partícula dispersada grande de EVOH (E) presentaron OTRs defectuosos tras el procesado de retorta. El Ejemplo Comparativo 3 que tenía capas finas de la composición de resina (A) presentó OTR defectuoso tras el procesado de retorta, y el Ejemplo Comparativo 4 que tenía capas finas de la poliolefina (C) tuvo aspecto defectuoso.

15

REIVINDICACIONES

- 1.-Una estructura de multicapa, que comprende: una capa de una composición de resina (A); una capa de un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) que tiene un contenido de etileno de 20 a 65 % en moles y que tiene un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo de 96 % o más; y una capa de poliolefina (C) dispuesta en un lado o ambos lados de esas capas, en la que
- 5 la composición de resina (A) contiene poliolefina (D), un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (E) que tiene un contenido de etileno de 20 a 65 % en moles y que tiene un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo de 96 % o más, y un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F1) que tiene un contenido de etileno de 68 a 98 % en moles y que tiene un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo de 20 % o más y/o un copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con ácido (F2) que tiene un contenido de etileno de 68 a 98 % en moles,
- 10 la composición de resina (A) contiene de 0,3 a 2,0 % en masa del copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F1) y/o el copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con ácido (F2),
- 15 el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (E) tiene una proporción en masa $[E/(F1+F2)]$ de 0,05 a 30 con respecto a la cantidad total de copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F1) y copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con ácido (F2),
- el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (E) tiene un diámetro medio de partícula de 0,1 a 1,8 μm y está dispersado en una matriz de la poliolefina (D) en la capa de la composición de resina (A),
- la capa de la composición de resina (A) tiene un espesor de 50 a 1000 μm ,
- 20 y
- la capa de la poliolefina (C) tiene un espesor de 25 a 1000 μm .
- 2.- La estructura de multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende: la capa de la composición de resina (A); la capa del copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B); y capas de poliolefina (C) dispuestas sobre ambos lados intercalando esas capas, en la que
- 25 ambas capas de la poliolefina (C) en ambos lados tienen un espesor de 25 a 1000 μm .
- 3.- La estructura de multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la composición de resina (A) contiene además un copolímero de etileno-acetato de vinilo no modificado (G) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo no modificado (G) tiene una proporción en masa $[G/(F1+F2)]$ con respecto a la cantidad total del copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F1) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con ácido (F2) de 0,1 a 15.
- 30 4.- La estructura de multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la composición de resina (A) contiene de 2 a 20 % en masa del copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (E).
- 5.- La estructura de multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que las capas de la composición de resina (A) están dispuestas en ambos lados intercalando la capa del copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) y la capa de la poliolefina (C) está dispuesta de forma adicional en un lado o ambos lados de todas esas capas.
- 35 6.- La estructura de multicapa de acuerdo con la reivindicación 5, en la que las capas de la composición de resina (A) están dispuestas en ambos lados intercalando la capa de copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) y las capas de la poliolefina (C) están dispuestas de forma adicional en ambos lados intercalando todas esas capas.
- 40 7.- La estructura de multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la capa de copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) tiene un espesor de 6 a 12 % del espesor de toda la estructura de multicapa.
- 8.- La estructura de multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que toda la estructura de multicapa tiene un espesor de 200 a 10000 μm .
- 45 9.- La estructura de multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la poliolefina (C) tiene un punto de fusión de 120 a 220 °C.
- 10.- La estructura de multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la estructura tiene una tasa de transmisión de oxígeno tras 24 horas desde el procesado de retorta durante 30 minutos a 120 °C y 0,15 MPa de 0,1 a 6 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{atm}$.
- 50 11.- Un método para producir la estructura de multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a

10, que comprende moldear en masa fundida la estructura usando

la composición de resina (A) obtenida por medio de amasado en masa fundida de un fragmento de una estructura de multicapa, que tiene una capa de la poliolefina (D) y una capa del copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (E), y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F1) y/o el copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con ácido (F2), el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) y la poliolefina (C).

- 5
- 12.- Un recipiente de multicapa, que comprende la estructura de multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 13.- El recipiente de multicapa de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el recipiente es para el procesado de retorta.
- 10
- 14.- Un envase que comprende: el recipiente de multicapa de acuerdo con la reivindicación 12; y un contenido que está introducido en el recipiente.
- 15.- El envase de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el envase es un envase sometido a procesado de retorta.