

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 024**

51 Int. Cl.:
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 29/14 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C08F 216/38 (2006.01)
C08F 218/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04807262 .3**
96 Fecha de presentación: **17.12.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1801154**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.06.2007**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE COPOLÍMERO DE ETILENO/ALCOHOL VINÍLICO Y ESTRUCTURA MULTICAPA QUE LA COMPRENDE.**

30 Prioridad:
28.09.2004 JP 2004282126

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.12.2011

73 Titular/es:
**THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY
CO., LTD.
1-88, OYODONAKA 1-CHOME, KITA-KU
OSAKA-SHI, OSAKA 531-6029, JP**

72 Inventor/es:
**MORIYAMA, Takamasa y
INOUE, Kaoru**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 371 024 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 copolímero de etileno/alcohol vinílico y estructura multicapa que la comprende

CAMPO DE LA TECNICA

5 La presente invención se refiere a una nueva composición de copolímero de etileno-alcohol vinílico y a una estructura multicapas que usa la misma, y más específicamente, a una nueva composición de copolímero de etileno-alcohol vinílico con excelentes propiedades de estirado y de reducción del rebordeo hacia dentro y una estructura multicapas que tiene una excelente estabilidad de las propiedades barrera frente a los gases.

TECNICA ANTERIOR

10 En general, el copolímero de etileno-alcohol vinílico (denominado en lo sucesivo EVOH) tiene una excelente transparencia, propiedades barrera frente a los gases, retención del aroma, resistencia a los disolventes, resistencia al aceite y los semejantes, y, con tales propiedades, se ha usado para diversos materiales de envasado tales como un material para el envasado de alimentos, un material para el envasado en la industria química y un material para el envasado de los productos químicos para la agroquímica. El EVOH se somete a menudo a un tratamiento de estirado térmico para los propósitos de su compatibilidad con la forma del recipiente aplicado y la mejora de la
15 resistencia mecánica y los semejantes. Además, en años recientes, unas películas multicapas estiradas se están usando ampliamente y así, las velocidades de formación de la película y del estiramiento se tienden a incrementar para mejorar la productividad de las mismas.

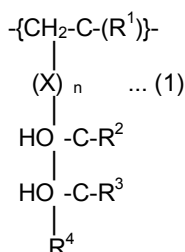
En dicha formación de película a velocidad elevada y en el estirado a velocidad elevada, se desea disponer de un EVOH superior en la reducción del rebordeo hacia dentro con el fin de obtener una película moldeada estabilizada.

20 Sin embargo, el EVOH es inferior al polipropileno y al poliestireno en lo que se refiere a sus propiedades de estirado térmico y como medida para la mejora de las mismas se ha sugerido (1) un método de añadir un plastificante al EVOH (por ejemplo, véase el Documento JP-A-53-88067 y el Documento JP-A-59-20345) y (2) un método de mezclar una resina de poliamida (por ejemplo, véase el Documento JP-A-52-141785 y el Documento JP-A-58-36412). También, por otra parte, se ha sugerido también (3) un método para el uso de una composición de resina en la que el EVOH tiene una temperatura de transición vítrea baja, la cual tiene unas propiedades de estirado
25 relativamente favorables, que se usa conjuntamente (por ejemplo, véase los Documentos JP-A-61-4752, JP-A-60-173038, JP-A-63-196645, JP-A-63-230757, JP-A-63-264656, JP-A-1-261847 y JP-A-2000-318095), (4) un método para el uso de una composición de EVOH que muestra un fenómeno de fusión cristalina particular (por ejemplo, véase el Documento JP-A-08-311276) y (5) se propone un método para la mejora de las propiedades de estirado térmico del EVOH a baja temperatura mediante la adición de un copolímero de etileno-ácido (meta)acrílico al EVOH (por ejemplo, véase el Documento JP-A-2001-031823). Además, se han efectuado estudios respecto a (6) inyectar un compuesto epoxi en el EVOH mediante una reacción de fusión para mejorar la capacidad de conformación térmica para la conformación de un recipiente y las propiedades de estirado (por ejemplo, véase el Documento WO
30 02/092643 y el Documento JP-A-2003-327619).

DESCRIPCION DE LA INVENCION

35 Sin embargo, cuando los presentes inventores estudiaron los métodos anteriores con detalle, se encontró con que en el método (1) las propiedades barrera frente a los gases disminuían y en el método (2) la capacidad de moldeo a largo plazo disminuía. En el método (3), la mejora de la capacidad de estirado térmico se confirmó en un cierto grado, pero debido a que se mezclaron EVOH de diferente composición y estructura, la compatibilidad no era
40 completamente homogénea. También, problemas tales como la vibración y el rebordeo hacia dentro que dependen de las condiciones de la extrusión, y los productos defectuosos se generaban de modo inevitable, y en el método (4), el cual era también una mezcla de EVOH de composición sustancialmente diferente, daba lugar a la generación de vibración o de rebordeo hacia dentro. En el método (5), se mejora la capacidad de conformación a temperaturas relativamente bajas pero la capacidad de moldeo a largo plazo puede disminuir. También, se encontró que el fenómeno tal como el rebordeo hacia dentro no se había estudiado en modo alguno. En el método (6), debido a que el EVOH y un compuesto epoxi se hacen reaccionar en un estado en masa fundida, se producen de manera inevitable diversos productos de reacción secundarios y disminuye la capacidad de moldeo a largo plazo y se pueden producir problemas de seguridad y de tipo sanitario. También, se encontró que el fenómeno tal como el rebordeo hacia dentro no se había estudiado en modo alguno. De este modo, se desea disponer de un EVOH que
45 tenga unas excelentes propiedades de estirado y de reducción del rebordeo hacia dentro y de una estructura multicapas de EVOH que tenga propiedades barrera frente a los gases estabilizadas después de su estirado.

Después de estudios intensivos bajo las circunstancias anteriores, los inventores han encontrado que una composición de EVOH que comprende dos o más EVOH de diferentes contenidos en etileno, en la que al menos un EVOH contiene la unidad estructural siguiente (1), satisfacía los requerimientos anteriores, y completaba la presente
55 invención.



5
10 en la que, X representa cualquier cadena de unión excluyendo un enlace éter, cada uno de R¹ a R⁴ representan independientemente cualquier sustituyente y n representa 0 ó 1).

15 En las realizaciones favorables de la invención, la diferencia entre el contenido en etileno del EVOH que tiene la relación de contenido más elevada y la del EVOH que tiene la relación en contenido de etileno la segunda más elevada (en peso, lo mismo se aplicará en lo sucesivo) es de 2 a 20% en moles, teniendo el EVOH que contiene la segunda mayor relación de contenido la unidad estructural (1) en la cadena principal, el contenido de la unidad estructural (1) es de 0,1 a 30% en moles basado en la cantidad total de EVOH, y la composición contiene adicionalmente un compuesto de boro.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

20 La Figura 1 es un gráfico de la ¹H-RMN del copolímero de etileno-acetato de vinilo obtenido en la polimerización del Ejemplo 1.

La Figura 2 es un gráfico de la ¹H-RMN de un EVOH obtenido en el Ejemplo 1.

MEJOR MODO DE REALIZAR LA INVENCION

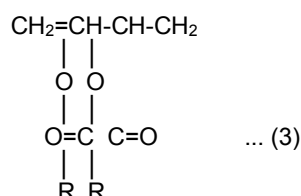
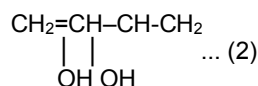
En lo sucesivo, la presente invención se describe de un modo más específico.

25 La composición de EVOH de la presente invención incluye dos o más EVOH que difieren en el contenido en etileno en un 2% en moles o más, al menos uno de los cuales es un EVOH que tiene la unidad estructural (1) anterior, es decir, una unidad estructural que contiene un enlace 1,2-glicol. En lo que se refiere a la cadena de unión (X) que une la cadena molecular y la estructura de unión de 1,2-glicol, se puede aplicar cualquier cadena de unión excluyendo un enlace de éter. La cadena de unión (X) no está particularmente limitada, pero como ejemplos están los hidrocarburos tales como los alquilenos, alquenilenos, alquinilenos, fenilenos, y naftilenos (estos hidrocarburos pueden estar sustituidos con halógenos tales como el flúor, cloro y bromo) y otros ejemplos son -CO-, -COCO-,
30 -CO(CH₂)_mCO-, -CO(C₆H₄)CO-, -S-, -CS-, -SO-, -SO₂-, -NR-, -CONR-, -NR-CO-, -CSNR-, -NRCS-, -NRNR-, -HPO₄-,
-Si(OR)₂-, -OSi(OR)₂-, -OSi(OR)₂O-, -Ti(OR)₂-, -OTi(OR)₂-, -Oti(OR)₂O-, -OAl(OR)-, y -OAl(OR)O-, (en las que cada R representa independientemente cualquier sustituyente, preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, y m es un número natural), y un enlace de éter se descompone durante el moldeo en masa fundida y deteriora la estabilidad en masa fundida térmica de la composición de resina, lo que la hace así no preferible. De estas, las especies de unión es preferiblemente un grupo de alquileo, más preferiblemente un grupo de alquileo que tiene 6 ó menos átomos de carbono, y todavía más preferible un grupo alquileo que tenga 5 ó menos átomos de carbono desde el punto de vista de la estabilidad térmica en masa fundida. Desde el punto de vista de que el comportamiento como barrera frente a los gases de la composición de resina llegue a ser favorable, es lo más preferible que el número de átomos de carbono sea preferiblemente más pequeño y que una estructura de unión de 1,2-glicol esté unida directamente a la cadena molecular (n es 0). Además, R¹ a R⁴ pueden ser cualquier sustituyente y no están limitados particularmente, pero cada uno de R¹ a R⁴ son preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, más preferiblemente independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado cíclico que tiene de 3 a 8 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado aromático, desde el punto de vista de que el monómero esté disponible fácilmente. Además, uno u otro de R¹ a R⁴ es preferiblemente átomos de hidrógeno desde el punto de vista de las propiedades barrera frente a los gases favorables de la composición de resina.

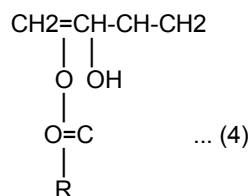
50 El procedimiento para la preparación de la composición de EVOH de la presente invención no está particularmente limitado, pero la unidad estructural (1) se introduce preferiblemente dentro de la cadena principal de EVOH mediante su copolimerización, desde el punto de vista de que los efectos de la presente invención se obtengan de forma notable. Por ejemplo, en el caso de la estructura lo más preferible, es decir, una unidad estructural en la que una estructura de unión de 1,2-glicol está unida directamente a la cadena principal, los ejemplos son un método de hidrolizar un copolímero obtenido mediante copolimerización de 3,4-diol-1-buteno, un monómero de éster vinílico y etileno; un método de hidrolizar un copolímero obtenido mediante copolimerización de 3,4-diaciloxi-1-buteno, un monómero de éster vinílico y etileno; un método de hidrolizar un copolímero obtenido mediante copolimerización de 3-aciloxi-4-ol-1-buteno, un monómero de éster vinílico y etileno; un método de hidrolizar un copolímero obtenido mediante copolimerización de 4-aciloxi-3-ol-1-buteno, un éster vinílico y etileno, y un método de hidrolizar un copolímero obtenido mediante copolimerización de 3,4-diaciloxi-2-metil-1-buteno, un monómero de éster de vinilo y etileno. Como un ejemplo del procedimiento para la preparación de la estructura que tiene un grupo de alquileo

como la cadena de unión (X), existe un método de hidrolizar un copolímero obtenido mediante copolimerización de 4,5-diol-1-penteno, 4,5-diaciloxi-1-penteno, 4,5-diol-3-metil-1-penteno, 5,6-diol-1-hexeno ó 5,6-diaciloxi-1-hexeno, un monómero de éster vinílico y etileno. El método de hidrolizar un copolímero obtenido mediante copolimerización de 3,4-diaciloxi-1-buteno, un monómero de éster vinílico y etileno es preferible desde el punto de vista de que la reactividad de la copolimerización sea excelente y como 3,4-diaciloxi-1-buteno se usa más preferiblemente 3,4-diacetoxi-1-buteno. Además, una pequeña cantidad de 3,4-diacetoxi-1-butano, 1,4-diacetoxi-1-buteno, y 1,4-diacetoxi-1-butano pueden estar contenidos como una pequeña cantidad de impurezas. Dicho método de copolimerización se describe más adelante, pero no se limita al mismo.

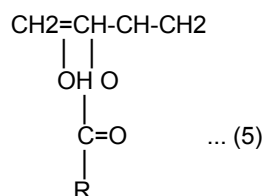
Además, el 3,4-diol-1-buteno está representado por la fórmula siguiente (2), el 3,4-diaciloxi-1-buteno está representado por la fórmula siguiente (3), el 3-aciloxi-4-ol-1-buteno está representado por la fórmula siguiente (4) y el 4-aciloxi-3-ol-1-buteno está representado por la fórmula siguiente (5).



(en las que R es un grupo alquilo, y preferiblemente un grupo metilo)



(en la fórmula (4), R es un grupo alquilo, y preferiblemente un grupo metilo)



(en la fórmula (5), R es un grupo alquilo, y preferiblemente un grupo metilo)

El compuesto representado por la fórmula (2) está disponible de Eastman Chemicals Co., Ltd y el compuesto representado por la fórmula (3) de Eastman Chemicals Co., Ltd y de Across Inc.

Ejemplos del monómero de éster vinílico son el formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, valerato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo, caprato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, benzoato de vinilo y versatato de vinilo. De estos se usa preferiblemente el acetato de vinilo.

También, en la presente invención, se puede copolimerizar un monómero insaturado etilénico siempre y cuando su uso no de lugar a que se pierdan los efectos de la presente invención. Los ejemplos de dichos monómeros son las olefinas tales como el propileno, 1-buteno e isobuteno; los ácidos insaturados tales como el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido (anhídrido) ftálico, ácido (anhídrido) maleico, y ácido (anhídrido) itacónico, las sales de los mismos y los ésteres de mono- o di-alquilo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono; acrilamidas tales como la acrilamida, N-alquil-acrilamida, que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, N,N-dimetilacrilamida, ácido 2-acrilamida propano sulfónico o las sales del mismo, acrilamida propildimetilamina, sales de ácido de la misma o sales cuaternarias de la misma; metacrilamidas tales como la metacrilamida, N-alquilmecacrilamida que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, N,N-dimetilmecacrilamida, ácido 2-metacrilamida propano sulfónico o sales del mismo, metacrilamida propilmetilamina, sales de ácido de la misma o las sales cuaternarias de la misma; N-vinilamidas tales como la N-vinilpirrolidona, N-vinilformamida y N-vinilacetamida; vinil cianuros, tales el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo; éteres de vinilo tales como los alquil vinil éteres que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, hidroxialquil vinil éter y alcoxi alquil vinil éter; compuestos de vinilo halogenados tales como el cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y bromuro de vinilo; vinil silanos; acetato de alilo; cloruro de alilo; alcohol alílico;

dimetil alil alcohol; cloruro de trimetil-(3-acrilamida-dimetilpropil-amonio); ácido acrilamida-2-metil propano sulfónico; carbonato de vinil etileno y carbonato de etileno.

Más ejemplos son los monómeros que contienen un grupo de catión tales como el cloruro de N-acrilamidometil trimetilamonio, cloruro de N-acrilamidoetil trimetilamonio, cloruro de N-acrilamidopropil trimetilamonio, cloruro de 2-acriloxietil trimetilamonio, cloruro de 2-metacriloxietil trimetilamonio, cloruro de 2-hidroxi-3-metacriloxipropil trimetilamonio, cloruro de alil trimetilamonio, cloruro de metalil trimetilamonio, cloruro de 3-buteno trimetilamonio, cloruro de dimetil dialil amonio y cloruro de dietil dialil amonio, y los monómeros que contienen el grupo acetoacetilo.

Los ejemplos de vinil silanos son vinil trimetoxisilano, vinil metildimetoxisilano, vinil dimetilmetoxisilano, vinil trietoxisilano, vinil metildietoxisilano, vinil dimetiletioxisilano, vinil isobutildimetoxisilano, vinil etildimetoxisilano, vinil metoxidibutoxisilano, vinil dimetoxibutoxisilano, vinil tributoxisilano, vinil metoxidihexiloxisilano, vinil dimetoxihexiloxisilano, vinil trihexiloxisilano, vinil metoxidioctiloxisilano, vinil dimetoxioctiloxisilano, vinil trioctiloxisilano, vinil metoxidilauriloxisilano, vinil dimetoxilauriloxisilano, vinil metoxidioleiloxisilano y vinil dimetoxioleiloxisilano.

El método de copolimerización no está limitado. En el caso de la copolimerización de 3,4-diaciloxi-1-buteno, un monómero de éster vinílico y etileno, se pueden emplear métodos conocidos tales como los de polimerización en masa, polimerización en disolución, polimerización en suspensión, polimerización en dispersión o polimerización en emulsión, pero usualmente se efectúa mediante la polimerización en disolución.

El método de cargar los componentes monómeros cuando se realiza la copolimerización no está particularmente limitado y los componentes se pueden añadir todos de una vez, en partes o de manera continua.

El disolvente usado para la copolimerización es usualmente alcoholes inferiores tales como metanol, etanol, propanol y butanol, y cetonas tales como la acetona y la metil etil cetona. El metanol se usa adecuadamente desde un punto de vista industrial.

La cantidad de disolvente usada se selecciona de acuerdo con esto a la vista de la constante de transferencia de cadena del disolvente, y dependiendo del grado de polimerización deseada del copolímero. Por ejemplo, cuando el metanol es el disolvente, la cantidad se selecciona en el intervalo de S (disolvente/M (monómero)) = 0,01 a 10 (relación en peso), y preferiblemente de 0,05 a 7 (relación en peso).

Se usa un catalizador de polimerización para la copolimerización. Ejemplos del catalizador de polimerización son los catalizadores de polimerización por radicales conocidos tales como el azobisisobutironitrilo, peróxido de acetilo, peróxido de benzoilo y peróxido de laurilo y los catalizadores activos a bajas temperaturas tales como los peroxiésteres, que incluyen el peroxineodecanoato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo, α,α' -bis(neodecanoil-peroxi)diisopropilbenceno, peroxineodecanoato de cumilo, peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxidecanoato de 1-ciclohexil-1-metiletilo, peroxineodecanoato de t-hexilo y peroxipivalato de t-hexilo; peroxidicarbonatos que incluyen el peroxidicarbonato de di-n-propilo, peroxidicarbonato de di-isopropilo, peroxidicarbonato de di-sec-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de di-2-etoxietilo, peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de dimetoxibutilo y peroxidicarbonato de dimetoxibutilo y peroxidicarbonato de di(3-metil-3-metoxibutilo); y los peróxidos de diacilo que incluyen el peróxido de di-3,3,5-trimetilhexanoilo, peróxido de diisobutirilo y peróxido de dilauroilo.

La cantidad del catalizador de polimerización que no se puede seleccionar de una manera categórica depende del tipo del catalizador y se selecciona de acuerdo con la velocidad de polimerización. Por ejemplo, en el caso de que se use azobisisobutironitrilo o peróxido de acetilo, la cantidad es preferiblemente de 10 a 2000 ppm, y preferiblemente de 50 a 1000 ppm, basada en el monómero de éster de vinilo.

También, la temperatura de reacción de la reacción de copolimerización se selecciona preferiblemente desde el intervalo de 40°C al punto de ebullición dependiendo del disolvente que se use y de la presión.

En la presente invención, se incluye preferiblemente un compuesto de hidroxilactona o de ácido hidroxicarboxílico junto con el catalizador, desde el punto de vista de que el tono de color de la composición de resina obtenida sea favorable (próximo al incoloro). El compuesto de hidroxilactona no está particularmente limitado siempre y cuando se trate de un compuesto que tenga un anillo de lactona y un grupo hidroxilo en la molécula. Ejemplos son el ácido L-ascórbico, ácido eritórbico, y la gluconodeltalactona, y el ácido L-ascórbico y el ácido eritórbico se usan adecuadamente. Ejemplos del ácido hidroxicarboxílico son el ácido glicólico, ácido láctico, ácido glicérico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico y ácido salicílico, y el ácido cítrico se usa adecuadamente.

La cantidad del compuesto de hidroxilactona o de ácido hidroxicarboxílico es preferiblemente de 0,0001 a 0,1 partes en peso (más preferiblemente de 0,0005 a 0,05 partes en peso, y particularmente de 0,001 a 0,03 partes en peso) basada en 100 partes en peso del monómero de éster vinílico, en el caso tanto de la adición de forma discontinua como de la continua. Cuando la cantidad es inferior a 0,0001 partes en peso, no se pueden obtener los efectos de la adición y cuando la cantidad es de más de 0,1 partes en peso, se inhibe la polimerización del monómero de éster vinílico, siendo de este modo desfavorable. El método de adición del compuesto no está particularmente limitado, pero usualmente el compuesto está diluido mediante un disolvente tal como un alcohol alifático inferior (metanol,

etanol, propanol, terc-butanol o los semejantes), un éster alifático tal como un monómero de éster vinílico (acetato de vinilo, acetato de etilo o los semejantes), agua, o el disolvente mixto de los mismos, y a continuación se añade dentro del sistema de polimerización.

5 La cantidad de 3,4-diaciloxi-1-buteno o los semejantes suministrada se puede determinar de acuerdo con la cantidad de la unidad estructural (i) deseable introducida.

10 A continuación, el copolímero obtenido se hidroliza pero la reacción de hidrólisis se realiza en un estado en el cual el copolímero obtenido en la etapa anterior se disuelve en alcohol o en alcohol que contiene agua, usando un catalizador alcalino o un catalizador ácido. Los ejemplos del alcohol son el metanol, etanol, propanol y terc-butanol, y se usa preferiblemente en particular el metanol. La concentración del copolímero en el alcohol se selecciona adecuadamente de acuerdo con la viscosidad del sistema, pero usualmente se selecciona en el intervalo de 10 a 60% en peso. Los ejemplos del catalizador usado para la reacción de hidrólisis son los catalizadores alcalinos tales como los hidróxidos de metal alcalino y los alcoholatos incluyendo el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, metilato de sodio, etilato de sodio, metilato de potasio y metilato de litio; y los catalizadores ácidos tales como el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido metasulfónico, zeolita y resinas de cambio de catión.

15 La cantidad del catalizador de la reacción de hidrólisis se selecciona adecuadamente de acuerdo con el método utilizado para la hidrólisis, el grado deseado de hidrólisis y los semejantes, pero cuando se usa un catalizador alcalino, la cantidad es adecuadamente de 0,001 a 0,1 equivalentes y preferiblemente de 0,005 a 0,05 equivalentes, basada en la cantidad total de monómeros tales como el monómero de éster vinílico y el 3,4-diaciloxi-1-buteno. En lo que se refiere al método de realizar la hidrólisis, se puede realizar bien mediante hidrólisis por cargas, hidrólisis continua sobre una correa de transmisión e hidrólisis continua en columna de acuerdo con el grado de hidrólisis que se desea, y la hidrólisis en columna bajo una presurización fija se usa preferiblemente debido a que la cantidad de catalizador alcalino se puede reducir en la hidrólisis y la reacción de hidrólisis procede fácilmente con una eficacia elevada. Además, la presión de la hidrólisis no se puede establecer de manera categórica dependiendo del contenido en etileno objetivo, pero se selecciona en el intervalo de 2 a 7 kg/cm² y la temperatura se selecciona desde 80 a 150°C y preferiblemente de 100 a 130°C.

20 Como se describió anteriormente, se puede obtener el EVOH que tiene la unidad estructural (1) anterior (la unidad estructural que tiene un enlace de 1,2-glicol). En la presente invención, el contenido en etileno y el grado de hidrólisis del EVOH obtenido no está particularmente limitado, pero el contenido en etileno es preferiblemente de 10 a 60% en moles (además, 20 a 50% en moles y en particular 25 a 48% en moles) y el grado de hidrólisis es preferiblemente de al menos 90% en moles (además, al menos 95% en moles). Cuando el contenido en etileno es inferior al 10% en moles, las propiedades de barrera para los gases y el aspecto de los artículos moldeados obtenidos, en particular de la película estirada, a una humedad elevada tiende a disminuir y por el contrario, cuando el contenido en etileno excede del 60% en moles, las propiedades de barrera para los gases tienden a disminuir. Además, cuando el grado de hidrólisis es inferior al 90% en moles, las propiedades de barrera para los gases, la resistencia a la humedad y las semejantes de la película estirada tienden a disminuir, lo que las hace no preferibles.

25 La relación de fluidez (MFR) (210°C y una carga de 2160 g) del EVOH no está particularmente limitada, pero es preferiblemente de 0,1 a 100 g/10 minutos (además 0,5 a 50 g/10 minutos y en particular 1 a 30 g/10 minutos). Cuando la relación de fluidez es inferior a este intervalo, el interior de un extrusor llega a estar en un estado de momento de torsión elevado en el moldeo y el moldeo por extrusión y el moldeo por inyección tienden a ser difíciles. Además, cuando ella es superior a dicho intervalo, el aspecto y las propiedades de barrera para los gases cuando el estirado térmico tiende a disminuir, lo que las hace así no preferibles.

30 La cantidad de la unidad estructural que tiene un enlace de 1,2-glicol introducido en el EVOH no está limitada particularmente, pero es preferible de 0,1 a 50% en moles (además 0,5 a 40% en moles y en particular 1 a 30% en moles). Cuando la cantidad de introducción es inferior al 0,1% en moles, el efecto de la presente invención no se obtiene adecuadamente y por el contrario, cuando ella excede del 50% en moles, las propiedades de barrera para los gases tienden a disminuir, lo que las hace así no preferibles. Además, cuando se ajusta la cantidad de la unidad estructural que tiene un enlace de 1,2-glicol, ella se puede ajustar también mediante mezcla de al menos dos clases de EVOH en los que difiere la cantidad de introducción de la unidad estructural que tiene un enlace de 1,2-glicol. En este caso, la diferencia del contenido en etileno del EVOH es preferiblemente inferior al 2% en moles. Además, entre ellos, no existe ningún problema incluso si al menos uno de ellos no tiene la unidad estructural que tiene un enlace de 1,2-glicol. En el EVOH en el cual la cantidad de la unidad estructural que tiene un enlace de 1,2-glicol está ajustada, la cantidad del enlace de 1,2-glicol se puede calcular por la media ponderada, y también el contenido en etileno mediante la media ponderada, pero el contenido en etileno y la cantidad de enlace de 1,2-glicol se calculan exactamente a partir de los resultados de la medida de la ¹H-RMN que se describe más adelante.

35 La composición de EVOH de la presente invención es una composición que contiene dos o más EVOH, al menos uno de los cuales contiene la unidad estructural que contiene un enlace de 1,2-glicol descrita anteriormente. El contenido de 1,2-glicol en la composición de EVOH se calcula como un promedio de los contenidos en los componentes respectivos en la composición total, y más exactamente, se calcula a partir de los resultados de la medida de la ¹H-RMN que se describe más adelante. El contenido medio es preferiblemente de 0,1 a 30% en moles (más preferiblemente de 0,5 a 20% en moles, y particularmente preferible de 1 a 10% en moles). Cuando la cantidad

de introducción es inferior a 0,1% en moles, el efecto de la presente invención no se advierte de manera adecuada y por el contrario, cuando ella excede del 30% en moles, las propiedades de barrera para los gases tienden a disminuir, lo que las hace así no preferibles.

5 La composición de EVOH de la presente invención contiene un EVOH que contiene la unidad estructural (1) descrita anteriormente y otro EVOH. El otro EVOH no está limitado particularmente siempre y cuando el contenido en etileno del mismo sea diferente del que tiene el EVOH en particular que tiene la unidad estructural, pero es preferible que la diferencia entre el contenido en etileno del EVOH (a) que tiene la relación de contenido más elevada y el EVOH (b) que tiene la segunda relación en contenido más elevada sea de 2 a 20% en moles (además 3 a 15% en moles y en particular 4 a 13% en moles). Cuando la diferencia en el contenido en etileno es inferior al 2% en moles, las propiedades de barrera para los gases o las propiedades de estirado no son buenas y por el contrario, cuando esa diferencia excede del 20% en moles, las propiedades de estirado no son buenas, lo que las hace así no preferibles. Sin embargo, cuando existe un EVOH que tiene la misma relación de contenido y diferente contenido en etileno, se selecciona una combinación mediante la cual la diferencia en el contenido en etileno sea la máxima y a ella se hace referencia como la diferencia en el contenido en etileno.

15 La relación de mezcla de dos o más de los EVOH no está limitada particularmente, pero por ejemplo, cuando la mezcla de EVOH es de 2 clases del EVOH (a) y el EVOH (b), la relación en peso es preferiblemente EVOH (a)/EVOH (b) = 99/1 a 55/45 (además 99/1 a 60/40). Cuando esta relación excede de 99/1 o cuando la misma es inferior a 55/45, las propiedades de barrera para los gases o las propiedades de estirado se disminuyen, lo que las hace así no preferibles. Además, cuando la mezcla del EVOH es 3 clases de EVOH (a), EVOH (b) y EVOH (c) y cuando el EVOH que tiene la relación en peso más elevada se denomina EVOH (a), el EVOH que tiene la segunda mayor relación en peso se denomina EVOH (b) y el EVOH que tiene la tercera mayor relación en peso se denomina EVOH (c) (la relación en peso del EVOH (b) y del EVOH (c) puede ser la misma), la relación en peso es preferiblemente de EVOH (a)/EVOH (b) = 99/1 a 55/45 (además 99/1 a 60/40). Cuando esa relación excede de 99/1 o cuando la misma es inferior a 55/45, las propiedades de barrera para los gases o las propiedades de estirado se disminuyen. En lo que se respecta a la relación en peso de la cantidad total del EVOH (a) y el EVOH (b) y el EVOH (c), se selecciona de tal modo que EVOH (a) + EVOH (b)/EVOH (c) = 99/1 a 67/33. Además, cuando EVOH (a) y EVOH (b) tienen la misma relación en peso, o EVOH (b) y EVOH (c) tienen la misma relación en peso, basada en la cantidad total de EVOH, se selecciona una combinación en la que la diferencia del contenido en etileno entre el EVOH (a) y el EVOH (b) sea la más elevada.

30 En lo que se refiere a la composición del EVOH de la presente invención, todo el EVOH en la composición puede tener la unidad estructural (1) y sólo una parte del EVOH puede tener la unidad estructural (1), pero es preferible que el EVOH que tiene la segunda mayor relación en peso contenga la unidad estructural (1) debido a que las propiedades de barrera para los gases llegan a ser buenas.

35 El método de mezcla para obtener la composición de EVOH de la presente invención no está particularmente limitado y los ejemplos son un método de disolver el respectivo EVOH en un disolvente tal como agua-alcohol y dimetilsulfóxido y mezclar los mismos en un estado en disolución, un método de mezclar los copolímeros de etileno-acetato de vinilo antes de la hidrólisis del respectivo EVOH en un estado en que ellos están disueltos en un disolvente de alcohol tal como el metanol y simultáneamente hidrolizar la mezcla, o un método de mezclar los respectivos EVOH mediante fusión, pero se adopta usualmente el método de mezcla en masa fundida.

40 Ejemplo del método de mezcla en masa fundida es un método de realización que usa dispositivos para el amasado conocidos tales como un tosco amasador mecánico, un extrusor, un rodillo de mezcla, un mezclador Banbury y un molino de mortero, pero es preferible usualmente utilizar industrialmente un extrusor de husillo único o un extrusor de husillos múltiples. Además, es preferible proporcionar un dispositivo de succión a la atmósfera, un dispositivo de bomba de engranajes, un dispositivo de tamizado y los semejantes, si fuera necesario. En particular, la composición de EVOH que tiene excelente calidad en la que el colorido térmico y la descomposición térmica son reducidos, se puede obtener mediante proporcionar 1 ó más de agujeros de puesta en contacto con la atmósfera en el extrusor y succionar bajo presión reducida con el fin de separar la humedad y los subproductos (artículos degradados térmicamente que tienen un peso molecular bajo, y los semejantes) y mediante alimentar de manera continua un gas inactivo tal como nitrógeno en una tolva con el fin de impedir la contaminación con oxígeno dentro del extrusor.

50 Además, un método de alimentar los respectivos EVOH al extrusor no está particularmente limitado, e incluye (1) un método de mezclar preliminarmente (la mezcla en disolución anterior, la mezcla antes de la hidrólisis y las semejantes) antes de alimentar los respectivos EVOH al extrusor, (2) un método de mezclar en seco los respectivos EVOH y alimentar de manera colectiva los mismos en el extrusor, (3) un método de alimentar uno o más de los EVOH al extrusor y alimentar otro EVOH sólido en el mismo (método de alimentación lateral en masa fundida) y los semejantes. Entre estos, el método (2) se usa industrialmente de manera práctica desde los puntos de vista de la conveniencia del dispositivo, el coste de los artículos mezclados y los semejantes.

60 Además, es preferible desde el punto de vista de la mejora de la estabilidad térmica de una resina que ácidos tales como el ácido acético y el ácido fosfórico; sales de metal tales como de metal alcalino, metal alcalinotérreo y metal de transición; y ácido bórico y sus sales como un compuesto de boro, se añadan al EVOH de la presente invención dentro del intervalo para que no se inhiban los propósitos de la presente invención.

La cantidad de adición de ácido acético es preferiblemente de 0,001 a 1 partes en peso (además, 0,005 a 0,2 partes en peso y en particular 0,010 a 0,1 partes en peso) basada en 100 partes en peso del EVOH. Cuando la cantidad de adición es inferior a 0,001 partes en peso, el efecto que se pretende tiende a que no se obtenga adecuadamente y por el contrario, cuando esa cantidad excede de 1 parte en peso, el aspecto de un artículo moldeado obtenido tiende a estar deteriorado, lo que lo hace así no preferible.

Además, ejemplos de la sal de metal, tales como las de metal alcalino, metal alcalinotérreo, y las sales de metal de transición del ácido son las sales de metal tales como las de sodio, potasio, calcio, y magnesio de ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido laúrico, ácido esteárico, ácido oleico, y ácido behénico y ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido carbónico y ácido fosfórico. Se prefieren una sal de ácido acético, una sal de ácido fosfórico y una sal de ácido hidrogeno fosfórico. Además, la cantidad de adición de la sal de metal es preferiblemente de 0,0005 a 0,01 partes en peso (además, 0,001 a 0,05 partes en peso y en particular 0,002 a 0,03 partes en peso), expresadas como metal, basada en 100 partes en peso de todo el EVOH en la composición. Cuando la cantidad de adición es inferior a 0,0005 partes en peso, el efecto que se pretende tiende a no obtenerse adecuadamente y por el contrario, cuando esa cantidad excede de 0,1 partes en peso, el aspecto de un artículo moldeado obtenido tiende a estar deteriorado, lo que lo hace así no preferible. Además, cuando 2 ó más de las sales de metal alcalino y/o de las sales de metal alcalinotérreo se añaden al EVOH, la cantidad total está preferiblemente dentro del intervalo de la cantidad de adición antes indicada.

Ejemplos de sales de metal del ácido bórico son el borato de calcio, borato de cobalto, borato de cinc (tetraborato de cinc, metaborato de cinc y los semejantes), borato de aluminio y potasio, borato de amonio (metaborato de amonio, tetraborato de amonio, pentaborato de amonio, octaborato de amonio y los semejantes), borato de cadmio (ortoborato de cadmio, tetraborato de cadmio y los semejantes), borato de potasio (metaborato de potasio, tetraborato de potasio, pentaborato de potasio, hexaborato de potasio, octaborato de potasio y los semejantes), borato de plata (metaborato de plata, tetraborato de plata y los semejantes), borato de cobre (borato de cobre (II), metaborato de cobre, tetraborato de cobre y los semejantes), borato de sodio (metaborato de sodio, diborato de sodio, tetraborato de sodio, pentaborato de sodio, hexaborato de sodio, octaborato de sodio y los semejantes), borato de plomo (metaborato de plomo, hexaborato de plomo y los semejantes), borato de níquel (ortoborato de níquel, diborato de níquel, tetraborato de níquel, octaborato de níquel y los semejantes), borato de bario (ortoborato de bario, metaborato de bario, diborato de bario, tetraborato de bario y los semejantes), borato de bismuto, borato de magnesio (ortoborato de magnesio, diborato de magnesio, metaborato de magnesio, tetraborato de trimagnesio, tetraborato de pentamagnesio y los semejantes), borato de manganeso (borato de manganeso (II), metaborato de manganeso, tetraborato de manganeso y los semejantes), borato de litio (metaborato de litio, tetraborato de litio, pentaborato de litio, y los semejantes), adicionalmente, minerales de borato tales como bórax, kernita, Inionita, kotoita, Suanita y Szaibelita. Se prefieren el bórax, ácido bórico y borato de sodio (metaborato de sodio, diborato de sodio, tetraborato de sodio, pentaborato de sodio, hexaborato de sodio, octaborato de sodio y los semejantes). Además, la cantidad de adición del compuesto de boro es preferiblemente de 0,001 a 1 parte en peso (además, 0,002 a 0,2 partes en peso y en particular 0,005 a 0,1 partes en peso), expresadas como boro, basada en 100 partes en peso de todo el EVOH en la composición. Cuando la cantidad de adición es inferior a 0,001 partes en peso, el efecto que se pretende tiende a no obtenerse adecuadamente y por el contrario, cuando esa cantidad excede de 1 parte en peso, el aspecto de un artículo moldeado obtenido tiende a estar deteriorado, lo que lo hace así no preferible.

El método de adición de los ácidos y de las sales de metal al EVOH no está particularmente limitado e incluye (1) un método de llevar los precipitados porosos del EVOH con una relación de contenido en agua de 20 a 80% en peso en contacto con una disolución acuosa de ácidos y de las sales de metal del mismo, permitir que ellos contengan los ácidos y las sales de metal y secar los mismos; (2) un método de permitir que la disolución (disolución de agua/alcohol y los semejantes) del EVOH contengan los ácidos y las sales de metal de los mismos, a continuación alimentar la mezcla en una forma de hebras dentro de un depósito de coagulación, a continuación cortar la hebra obtenida para preparar los gránulos y secar los mismos; (3) un método de mezclar de manera colectiva el EVOH con los ácidos y las sales de metal de los mismos y a continuación amasar en masa fundida la mezcla con un extrusor y los semejantes; (4) un método de neutralización con álcalis (hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y los semejantes) usados en la etapa de hidrólisis con ácidos tales como el ácido acético en la producción del EVOH y ajustar la cantidad de los ácidos restantes tales como ácido acético y sales de metal alcalino tales como acetato de sodio y acetato de potasio que se preparan como subproductos, mediante el tratamiento de aclarado con agua, etc. Con el fin de obtener de manera más señalada el efecto de la presente invención, se prefieren los métodos de (1), (2) ó (4) que son mejores en la dispersión de los ácidos y de las sales de metal. El ácido o la sal de metal del mismo y el compuesto de boro pueden estar contenidos en todos los EVOH antes de su mezcla, o se pueden añadir al EVOH después de mezclados. Alternativamente, se pueden mezclar uno o más del EVOH que contiene el ácido o las sales de metal del mismo y otro EVOH que no contiene los mismos.

La composición de EVOH obtenida mediante los métodos anteriores de (1), (2), ó (4) se seca después de esto. En lo que se refiere al método de secado, se pueden adoptar diversos métodos de secado. Por ejemplo, se mencionan el secado fluidizado mediante el cual el EVOH tipo sustancialmente gránulos se agita y se dispersa mecánicamente o se airea en caliente; y el secado estático por medio del cual el EVOH tipo sustancialmente gránulos se seca sin proporcionar una acción dinámica tal como la agitación y la dispersión. Un aparato de secado para realizar el secado fluidizado incluye un secador de agitación tipo cilíndrico acanalado, un secador tubular de columna, un secador

rotatorio, un secador de lecho fluidizado, un secador de lecho fluidizado de vibración, un secador de cono rotatorio y los semejantes. Además, un secador para la realización del secado estático incluye un secador tipo caja por cargas como tipo de material estático, un secador de banda, un secador tipo túnel y un secador vertical como un tipo de transferencia de material, y los semejantes, pero no se limitan a los mismos. El secado fluidizado y el secado estático se pueden realizar en combinación.

Se usa aire o un gas inactivo (nitrógeno, gas helio, gas argón y los semejantes) como gas de calentamiento en el procedimiento de secado. La temperatura del gas de calentamiento es preferiblemente de 40 a 150°C desde los puntos de vista de la productividad y de la prevención de la descomposición térmica del EVOH. El tiempo del procedimiento de secado es preferiblemente de 15 minutos a 72 horas dependiendo usualmente del contenido en humedad y de la cantidad de tratamiento de la composición de EVOH desde los puntos de vista de la productividad y de la prevención de la descomposición térmica del EVOH.

La composición de EVOH se seca bajo las condiciones anteriores, pero el contenido en humedad de la composición de EVOH después del tratamiento de secado es preferiblemente de 0,001 a 5% en peso (además, 0,01 a 2% en peso y en particular 0,1 a 1% en peso). Cuando el contenido en humedad es inferior a 0,001% en peso, la capacidad de moldeo a largo plazo tiende a disminuir y por el contrario, cuando dicho contenido excede del 5% en peso, se tiende a generar la formación de espuma en el moldeo por extrusión, lo que lo hace así no favorable.

Así, se obtiene la composición de EVOH de la presente invención, pero la composición de EVOH de la presente invención puede contener un poco de monómero residual (3,4-diol-1-buteno), 3,4-diaciloxi-1-buteno, 3-aciloxi-4-ol-1-buteno, 4-aciloxi-3-ol-1-buteno, 4,5-diol-1-penteno, 4,5-diaciloxi-1-penteno, 4,5-diol-3-metil-1-penteno, 5,6-diol-1-hexeno, 5,6-diaciloxi-1-hexeno, 4,5-diaciloxi-2-metil-1-buteno y los semejantes), y el producto hidrolizado del monómero (3,4-diol-1-buteno, 4,5-diol-1-penteno, 4,5-diol-3-metil-1-penteno, 4,5-diol-3-metil-1-penteno, 5,6-diol-1-hexeno y los semejantes), dentro del intervalo en el cual los propósitos de la inversión no estén inhibidos.

La composición de EVOH de la presente invención se puede usar para el moldeo en masa fundida tal como es, pero en la presente invención, se pueden mezclar lubricantes tales como las amidas alifáticas saturadas (por ejemplo estearamida y las semejantes), amidas de ácidos grasos insaturados (por ejemplo, oleamida y las semejantes), bisamidas de ácidos grasos (por ejemplo etilen bis(estearamida y las semejantes), una sal de metal de ácido graso (por ejemplo, estearato de calcio, estearato de magnesio y los semejantes) y poliolefinas de peso molecular bajo (por ejemplo, polietileno de peso molecular bajo con un peso molecular de aproximadamente 500 a 10.000 o polipropileno de peso molecular bajo y los semejantes); sales inorgánicas (por ejemplo, hidrotalcita y las semejantes); plastificantes (por ejemplo, alcoholes polivalentes alifáticos tales como etilen glicol, glicerina y hexanodiol, y los semejantes); absorbentes del oxígeno (por ejemplo, como absorbentes inorgánicos del oxígeno, polvos de hierro reducido, aquellos en los que además se añaden una sustancia absorbente del agua, un electrólito y los semejantes, polvo de aluminio, sulfito de potasio, óxido de titanio como fotocatalizador y los semejantes; como absorbentes del oxígeno de compuesto orgánico, ácido ascórbico, éster de ácido graso de los mismos, una sal de metal de los mismos y los semejantes, fenoles polivalentes tales como la hidroquinona, ácido gálico y una resina de fenol-aldehído que contiene un grupo hidroxilo; elementos unidos por coordinación de un compuesto que contiene nitrógeno con un metal de transición tal como la bis-salicilaldehídoimina cobalto, tetraetilenpentamina cobalto, complejo de una base de Schiff-cobalto, porfirinas, complejo macrocíclico de poliamina y complejo de polietilenimina-cobalto, compuestos de terpeno, el producto de reacción de aminoácidos con una sustancia reductora que contiene un grupo hidroxilo y compuestos de trifenilmetilo; como absorbentes del oxígeno poliméricos, los elementos unidos por coordinación de una resina que contiene nitrógeno con un metal de transición (por ejemplo, una combinación de Nilón MXD con cobalto), el producto de la mezcla de una resina que contiene hidrógeno terciario con un metal de transición (por ejemplo, una combinación de un polipropileno con cobalto), el producto de la mezcla de una resina que contiene un enlace carbono-carbono insaturado con un metal de transición (por ejemplo, una combinación de polibutadieno con cobalto), una resina que se degrada por foto oxidación (ejemplo policetona), polímero de antraquinona (por ejemplo, polivinil-antraquinona) y los semejantes, aquellos en los que un fotoiniciador (benzofenona y los semejantes), un agente de captación de peróxido (un antioxidante disponible comercialmente y los semejantes) y un desodorante (carbono activo y los semejantes) se añaden); un estabilizador térmico; un fotoestabilizador, un antioxidante; un absorbente del ultravioleta; un agente de color; un agente antiestático; un agente tensioactivo; unos antibióticos, y un agente de antiadherencia; un agente de deslizamiento; una carga (por ejemplo, una carga inorgánica y las semejantes); otras resinas (por ejemplo, poliolefina, poliamida y las semejantes), y los semejantes, dentro del intervalo en el que el propósito de la presente invención no sea inhibido.

La composición de EVOH de la presente invención es útil para la fabricación de un artículo moldeado y en particular es útil para el moldeo en masa fundida. Los ejemplos de artículos moldeados son una película, una lámina, un recipiente, un tubo y los semejantes que contienen una única capa o una capa múltiple (capas laminadas). En lo sucesivo, la estructura multicapas de la presente invención que tiene al menos una capa de la composición de EVOH de la presente invención se explica más adelante.

El ejemplo del método de estratificación que se estratifica con otro sustrato son un método de extrusión en masa fundida de otros sustratos para ser estratificados sobre la película, lámina y los semejantes de la composición de EVOH de la presente invención; por el contrario, un método de extrusión en masa fundida de la composición de EVOH de la presente invención para ser estratificado sobre otros sustratos; un método de coextrusión de la

composición del EVOH de la presente invención y otros sustratos; un método de estratificación en seco de la composición de EVOH (capa) de la presente invención y otro sustratos (capa) que usa adhesivos conocidos tales como un compuesto orgánico de titanio, un compuesto de isocianato, un compuesto de poliéster, o un compuesto de poliuretano, o los semejantes. De estos, el método de coextrusión es preferible desde el punto de vista de que las propiedades de estirado de la estructura multicapas sean favorables.

En lo que se refiere al método de coextrusión, específicamente, se pueden adoptar métodos conocidos tales como un método de boquilla multicolectora, un método de bloque de alimentación, un método de boquilla multiranurada y un método de adhesión externa de la boquilla. En lo que se refiere a la forma de la boquilla, se pueden usar una boquilla en forma de T, y una boquilla redonda pero la boquilla en forma de T es preferible desde el punto de vista de que las propiedades de estirado se puedan mejorar mediante enfriamiento rápido de la misma inmediatamente después de la operación de moldeo. La velocidad de moldeo de la película es preferiblemente de 10 a 200 m/minuto, desde el punto de vista de la productividad y de la estabilidad de las propiedades físicas de la película. La temperatura de moldeo en masa fundida durante la extrusión en masa fundida es preferiblemente de 150 a 300°C.

En lo que se refiere al otro sustrato, es útil una resina termoplástica y los ejemplos específicos incluyen las resinas de poliolefinas amplias tales como los homo- ó copolímeros de olefinas tales como el polietileno de baja densidad lineal, polietileno de baja densidad, polietileno de muy baja densidad, polietileno de media densidad, polietileno de alta densidad, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un ionómero, un copolímero de etileno-propileno (en bloque y al azar), un copolímero de etileno-ácido acrílico, un copolímero de etileno-acrilato, polipropileno copolímero de propileno- α -olefina (α -olefina que tiene 4 a 20 átomos de carbono), polibuteno y polipenteno; ó polímeros modificados mediante el injerto de un ácido carboxílico insaturado o su éster con estos homo- ó copolímeros de olefinas, una resina de poliéster, una resina de poliamida (que incluye también la poliamida de copolimerización), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), una resina acrílica, poliestireno, una resina de éster de vinilo, un elastómero de poliéster, un elastómero de poliuretano, polietileno clorado, polipropileno clorado, policetona aromática ó alifática, polialcoholes obtenidos mediante reducción de estas, y adicionalmente, otro EVOH, etc. El polipropileno, un copolímero de etileno-propileno (en bloques y al azar), poliamida, polietileno, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, poliestireno, poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(naftalato de etileno) (PEN) se usan preferiblemente desde los puntos de vista de la capacidad práctica tales como las propiedades físicas (en particular, la resistencia) de la estructura multicapas.

Además, cuando se reviste otro sustrato mediante extrusión sobre los artículos moldeados tales como películas, láminas y películas estiradas de la composición de EVOH de la presente invención y las películas y láminas de otros sustratos se estratifican usando un adhesivo, se pueden usar sustratos arbitrarios (papel, cintas de metal, películas o láminas de plástico estiradas uniaxialmente ó biaxialmente y un artículo depositado con una sustancia inorgánica, tela, tela no tejida, algodón de metal, artículos de madera y los semejantes) distintos a la resina termoplástica antes mencionada como el otro sustrato.

En lo que se refiere a la composición de la capa de la estructura multicapas de la presente invención, cuando la capa de la composición de EVOH se hace referencia como a (a_1 , a_2 , ...) y otro sustrato, por ejemplo, una capa de resina termoplástica se hace referencia como b (b_1 , b_2 , ...), no sólo la estructura de la capa doble de a/b sino también combinaciones arbitrarias tales como b/a/b, a/b/a, $a_1/a_2/b$, $a/b_1/b_2$, $b_2/b_1/a/b_1/b_2$ y $b_2/b_1/a/b_1/a/b_1/b_2$ son posibles para las películas láminas y formas de botella, sino una estructura que comprende una capa intermedia de la composición de EVOH y dos capas externas de resina de poliolefina es más preferible desde los puntos de vistas de las propiedades de barrera para los gases y de las propiedades de estirado de la estructura multicapas. Además, cuando una capa vuelta a moler que comprende una mezcla de al menos la composición de EVOH y la resina termoplástica se hace referencia como R, b/R/a, b/R/a/b, b/R/a/R/b, b/a/R/a/b, b/R/a/R/a/R/b y las semejantes son también posibles. Combinaciones arbitrarias tales como las de tipo bimetálico para a, b, una tipo núcleo (a)-envoltura (b), una tipo núcleo (b)-envoltura (a) ó tipo núcleo envoltura excéntrico son posibles para la forma del filamento. Además, en la estructura de la capa anterior, una capa de resina adhesiva se puede formar en las intercapas respectivas, si fuera necesario. La formación de la capa de resina adhesiva es preferible desde el puntos de vista de que se pueda obtener una estructura multicapa que tiene excelentes propiedades de estirado. En lo que se refiere a la resina adhesiva, se pueden usar diversas resinas y ella difiere dependiendo de la clase de la resina b, lo cual no se puede mencionar de manera categórica. Sin embargo, se puede mencionar un polímero de olefina modificado que contiene grupos carboxilos obtenido mediante la unión química de un ácido carboxílico insaturado o su anhídrido, con un polímero de olefinas (la resina de poliolefina amplia antes mencionada) mediante una reacción de adición y una reacción de injerto. Específicamente se pueden mencionar preferiblemente la mezcla de uno o dos ó más de los polímeros seleccionados de polietileno modificado por injerto con anhídrido maleico, polipropileno modificado por injerto con anhídrido maleico, copolímero de etileno-propileno (en bloques ó al azar) modificado por injerto con anhídrido maleico, copolímero de etileno-acrilato de etilo modificado por injerto con anhídrido maleico, copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado por injerto con anhídrido maleico y los semejantes. En este momento, la cantidad de ácido carboxílico insaturado o de su anhídrido contenido en la resina termoplástica es preferiblemente de 0,001 a 3% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 1% en peso y preferiblemente en particular de 0,03 a 0,5% en peso. Cuando la cantidad modificada en el producto modificado es pequeña, la adhesividad es en ocasiones inadecuada, y por el contrario, cuando esa cantidad es elevada, se produce la reacción de reticulación y esta no es preferible debido a que la capacidad de moldeo se deteriora ocasionalmente. La composición de EVOH de la presente invención, el otro EVOH, los componentes de caucho/elastómero tales como el poliisobutileno y el

caucho de etileno-propileno y además, la resina de la capa b y las semejantes se pueden mezclar con estas resinas adhesivas. En particular, la adhesividad se mejora ocasionalmente mediante mezcla de una resina de poliolefina diferente de la resina de poliolefina que es el componente principal de la resina adhesiva y ello es útil.

5 Los espesores de las capas respectivas de la estructura multicapas no se mencionan de manera categórica dependiendo de la composición de la capa, la clase de b, los usos, el modo de emvasado, las propiedades físicas requeridas y los semejantes, pero la capa a se selecciona usualmente desde un intervalo de 2 a 500 μm (además, 3 a 200 μm), la capa b se selecciona desde un intervalo de 10 a 5000 μm (además, 30 a 1000 μm) y la capa de resina adhesiva se selecciona usualmente desde un intervalo de 1 a 400 μm (además, 2 a 150 μm)

10 Además, la capa de resina substrato puede contener un antioxidante, un agente antiestático, un lubricante, un material de nucleación, un agente de antiadherencia, un absorbente del ultravioleta, parafina y los semejantes.

15 La estructura multicapas obtenida de la presente invención puede ser bien de estirado uniaxial o de un estirado biaxial, y se estira preferiblemente a una relación de estirado elevada de al menos tres veces en una dirección, para mejorar sus propiedades físicas. En el caso del estirado uniaxial, es preferible una relación de estirado de 5 veces o más, en particular de 10 veces o más, y en el caso del estirado biaxial, es preferible una relación de estirado zonal de 5 veces o más, y en particular de 10 veces o más, desde el punto de vista de la mejora de las propiedades físicas. En la presente invención, es posible una relación de estirado zonal de 20 veces o más, y en particular de 24 a 50 veces, y es posible preparar una película, lámina, o las semejantes estiradas sin picaduras, fisuraciones, o irregularidades del estirado incluso a una relación de estirado zonal en el intervalo antes indicado.

20 En lo que se refiere al método de estirado, se puede adoptar un método de moldeo que tenga una relación de estirado elevada a elegir entre un método de estirado en rodillo, un método de estirado en rama tensora, un método de estirado tubular, un método de estirado por soplado y los semejantes, y el moldeo de estirado profundo, un conformado bajo vacío y los semejantes. En el caso del estirado biaxial, se puede adoptar uno u otro de un sistema de estirado biaxial simultáneo y de un sistema de estirado biaxial en cascada. La temperatura de estirado se selecciona de un intervalo de 80 a 170°C y preferiblemente de 100 a 160°C.

25 El curado térmico se efectúa después del estirado. El curado térmico se puede efectuar mediante cualquier método conocido, y la película estirada se trata térmicamente a medida que ella se estira entre 80 y 170°C, y preferiblemente entre 100 y 160°C, durante aproximadamente 2 a 600 segundos. La película estirada obtenida se puede tratar posteriormente si fuera necesario, por ejemplo, mediante un tratamiento de enfriamiento, laminación, impresión, estratificación en seco, revestimiento en disolución o en masa fundida, conformación en sacos, tratamiento de estirado profundo, conformación en cajas, transformación en tubos, tratamiento de corte, o los semejantes.

30 La estructura multicapas obtenida tiene propiedades de barrera para los gases estabilizadas después de su estirado, y también tiene propiedades de barrera para los gases en cualquier región de la estructura multicapas, es decir, en la región central o terminal del transversal de la estructura multicapas. Así, la estructura multicapas es útil como un material de envasado para diversos productos tales como alimentos, medicinas, productos químicos industriales, y productos químicos para la agricultura.

EJEMPLOS

En lo sucesivo, el método de acuerdo con la presente invención se describe específicamente con referencia a los Ejemplos. El término “%” más adelante significa % en peso, a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1 DE POLIMERIZACION

40 La composición de EVOH (A1) se obtuvo mediante el método siguiente.

Se cargaron dentro de un reactor de polimerización de 1 m³ que tiene un serpentín de refrigeración, 500 kg de acetato de vinilo, 35 kg de metanol, 500 ppm (basado en el acetato de vinilo) de peróxido de acetilo, 20 ppm de ácido cítrico y 14 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno, el sistema se reemplazó una vez con nitrógeno gas y a continuación, se reemplazó con etileno y el etileno se presurizó a 45 kg/cm². Después de agitar, la temperatura se elevó a 67°C y se realizó la polimerización durante 6 horas hasta que la tasa de polimerización era del 50% mientras que se añade la cantidad total de 4,5 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno a 15 g/min. A continuación, se interrumpió la reacción de polimerización para obtener un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido en etileno del 38% en moles.

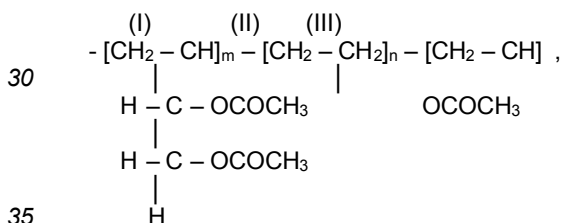
50 La disolución en metanol del copolímero de etileno-acetato de vinilo se alimentó a una velocidad de 10 kg/hora desde la parte superior de la torre de una torre de etapas (torre de hidrólisis) y una disolución de metanol que contiene 0,012 equivalentes de hidróxido de sodio basado en el grupo de ácido acético residual en el copolímero se alimentó simultáneamente desde la parte superior de la torre. Por otra parte, se alimentó metanol a 15 kg/hora desde la parte inferior de la torre. La temperatura en la torre era de 100 a 110°C y la presión de la torre era de 3 kg/cm² manométricos. La disolución de metanol (30% de EVOH y 70% de metanol) de EVOH que contiene una unidad estructural que tiene un enlace de 1,2-glicol se separó a los 30 minutos después del comienzo de la carga. El grado de hidrólisis del componente de acetato de vinilo del EVOH era del 99,5% en moles.

5 A continuación, la disolución en metanol del EVOH obtenido se alimentó a razón de 10 kg/hora desde la parte superior de la torre de una torre de preparación de la disolución metanol/agua, metanol en forma de vapor y vapor de agua se cargaron respectivamente a razón de 4 kg/hora y 2,5 kg/hora desde la parte inferior de la torre, el metanol se separó por destilación a 8 kg/hora desde la parte superior de la torre, y 6 equivalentes de acetato de metilo basado en la cantidad de hidróxido de sodio usado en la hidrólisis se separaba simultáneamente desde la parte media de la torre con una temperatura en el interior de la torre de 95 a 110°C para obtener la disolución en agua/alcohol de EVOH (la concentración de la resina era del 35%) procedente de la parte del fondo de la torre.

10 La disolución en agua/alcohol del EVOH obtenido se extruyó en una forma de hebras a partir de una tobera con un diámetro de agujero de 4 mm en un recipiente de coagulación mantenido a 5°C que comprende 5% de metanol y 95% de agua y el artículo en forma de hebra se cortó con una máquina de cortar después de la terminación de la coagulación para obtener los gránulos porosos de EVOH con un diámetro de 3,8 mm, una longitud de 4 mm y un contenido en humedad del 45%.

15 Después de que los gránulos porosos se enjuagaron con agua de tal manera que el agua era de 100 partes basadas en 100 partes de los gránulos porosos, estos se cargaron dentro de una disolución de mezcla que contiene 0,032% de ácido bórico y 0,007% de sal de calcio del ácido di-hidrógeno fosfórico y la mezcla se agitó a 30°C durante 5 horas. Los gránulos porosos se secaron durante 12 horas mediante hacer pasar nitrógeno gas con un contenido en humedad del 0,6% y una temperatura de 70°C en un secador de caja de aireación del tipo por cargas, el contenido en humedad se redujo a un 30%, y a continuación los gránulos se secaron durante 12 horas con nitrógeno gas con un contenido en humedad de 0,5% y a una temperatura de 120°C usando un secador de lecho fluidizado en torre del tipo por cargas para obtener gránulos con la composición de EVOH objetivo. Los gránulos contenían ácido bórico y la sal de calcio del ácido di-hidrogeno fosfórico en cantidades de 0,015 partes (expresadas como boro) y de 0,005 partes (expresadas como radical fosfato) respectivamente basadas en 100 partes de EVOH. Además, la MFR del EVOH era de 4,0 g/10 minutos (medida a 210°C y carga de 2160 g).

20 Además, el copolímero de etileno-acetato de vinilo antes de la hidrólisis se midió mediante ¹H-RMN (sustancia patrón interna: tetrametil silano y disolvente: d6-DMSO) y la cantidad de introducción del enlace de 1,2-glicol se calculó mediante el método siguiente. La cantidad de introducción era del 2,5% en moles (referencia a la Figura 1). Además, se usó "AVANCE DPX400" fabricado por Bruker Japan Co., Ltd. para la medida de la RMN.



Resultados de la medida

1,0 a 1,8 ppm: protones de metileno (valor de integración a de la Figura 1)

1,87 a 2,06 ppm: protones de metilo

40 3,95 a 4,3 ppm: protones en el lado de metileno de la estructura (I) + protones de 3,4-diacetoxi-1-buteno sin reaccionar (valor de integración b de la Figura 1)

4,6 a 5,1 ppm: protones de metileno + protones en el lado de metino de la estructura (I) (valor de integración c de la Figura 1)

5,2 a 5,9 ppm: protones de 3,4-diacetoxi-1-buteno sin reaccionar (valor de integración d de la Figura 1)

Método de cálculo

45 Puesto que existen 4 protones en 5,2 a 5,9 ppm, el valor de integración de un protón es d/4. Puesto que el valor de integración b es un valor de integración en el que están incluidos los protones de diol y de un monómero, el valor de integración (A) de un protón del diol es $A = (b-d/2)/2$. Puesto que el valor de integración c es un valor de integración en el que están incluidos los protones del lado del acetato de vinilo y del lado del diol, el valor de integración (B) de un protón de acetato de vinilo es $B = 1-(b-d/2)/2$. Puesto que el valor de integración a es un valor de integración en el que están incluidos el etileno y el metileno, el valor de integración (C) de un protón de etileno se calcula como $C = (a - 2 \times A - 2 \times B)/4 = (a - 2)/4$. La cantidad de introducción de la unidad estructural (1) se calculó a partir de $100 \times (A/(A + B + C)) = 100 \times (2 \times b - d)/(a + 2)$.

50

EJEMPLO 2 DE POLIMERIZACION

Se obtuvo una composición de EVOH (A2) mediante el método siguiente.

Se obtuvo una composición de EVOH que tiene un contenido en etileno del 38% en moles, una cantidad de introducción de la unidad estructural que contiene un enlace de 1,2-glicol de 2,5% en moles, un contenido en di-hidrogeno fosfato de calcio de 0,005 partes en peso (expresado como radical fosfato), y una MFR de 5,2 g/10 minutos de la misma manera que en el Ejemplo de polimerización 1, excepto que se añadió en primer lugar 20 kg de metanol, la polimerización se realizó mientras que se añade 210 ppm (basado en el acetato de vinilo) de peroxineodecanoato de t-butilo en lugar del peróxido de acetilo durante 5 horas y mientras que se añade una cantidad total de 4,5 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno a un ritmo de 15 g/minuto, y no se añadió ácido bórico.

EJEMPLO 3 DE POLIMERIZACION

Se obtuvo una composición de EVOH (A3) mediante el método siguiente.

Se obtuvo una composición de EVOH que tiene un contenido en etileno del 38% en moles, una cantidad de introducción de la unidad estructural que contiene un enlace de 1,2-glicol de 2,0% en moles, un contenido en ácido bórico de 0,015 partes en peso (expresado como boro), un contenido en di-hidrogeno fosfato de calcio de 0,005 partes en peso (expresado como radical fosfato), y una MFR de 3,7 g/10 minutos de la misma manera que en el Ejemplo de polimerización 1, excepto que una mezcla de 3,4-diacetoxi-1-buteno, 3-acetoxi-4-ol-1-buteno, y 1,4-diacetoxi-1-buteno en una relación de 70 : 20 : 10 reemplazó al 3,4-diacetoxi-1-buteno.

EJEMPLO 4 DE POLIMERIZACION

Se obtuvo una composición de EVOH (A4) mediante el método siguiente.

Se obtuvo una composición de EVOH que tiene un contenido en etileno del 29% en moles, una cantidad de introducción de la unidad estructural que contiene un enlace de 1,2-glicol de 2,5% en moles, un contenido en ácido bórico de 0,015 partes en peso (expresado como boro), un contenido en di-hidrogeno fosfato de calcio de 0,005 partes en peso (expresado como radical fosfato), y una MFR de 3,5 g/10 minutos de la misma manera que en el Ejemplo de polimerización 1, excepto que la cantidad de metanol que se carga se cambió a 100 kg. y la presión del etileno se cambió a 35 kg/cm³.

EJEMPLO 5 DE POLIMERIZACION

Se obtuvo una composición de EVOH (A5) mediante el método siguiente.

Se obtuvo un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido en etileno del 38% en moles mediante la reacción de polimerización bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. La disolución en metanol del copolímero de etileno-acetato de vinilo se alimentó a una velocidad de 7 kg/hora desde la parte superior de la torre de una torre de etapas (torre de hidrólisis) y una disolución de metanol que contiene 0,008 equivalentes de hidróxido de sodio basado en el grupo de ácido acético residual en el copolímero se alimentó simultáneamente desde la parte superior de la torre. Por otra parte, se alimentó metanol a 15 kg/hora desde la parte inferior de la torre. La temperatura en la torre era de 100 a 110°C y la presión de la torre era de 3 kg/cm² manométricos. La disolución de metanol (30% de EVOH y 70% de metanol) de copolímero de EVOH que contiene una unidad estructural que tiene un enlace de 1,2-glicol se separó a los 30 minutos después del comienzo de la carga. El grado de hidrólisis del componente de acetato de vinilo del copolímero de EVOH era del 98,0% en moles. Después de esto se efectuaron operaciones de la misma manera que el Ejemplo 1 de polimerización para obtener gránulos de una composición de EVOH que tiene una cantidad de introducción de la unidad estructural que contiene un enlace de 1,2-glicol sobre la cadena lateral de 2,5% en moles, una MFR de 3,7 g/10 minutos, un contenido en ácido bórico de 0,015 partes en peso (expresado como boro), y un contenido en di-hidrogeno fosfato de calcio de 0,007 partes en peso (expresado como radical fosfato). Se confirmó mediante el análisis con ¹H-RMN de la composición de EVOH que todo el grupo de acetilo residual de la parte sin hidrolizar estaba basado sobre el monómero de acetato de vinilo y que no existe el basado en el 3,4-diacetoxi-1-buteno.

Por separado, se prepararon una composición de EVOH (B1) que tiene un contenido en etileno del 32% en moles, un grado de hidrólisis del 99,5% en moles, una MFR de 3,5 g/10 minutos (210°C, 2160 g), un contenido en ácido bórico (expresado como boro) de 0,015 partes en peso, y un contenido en ácido fosfórico de 0,005 partes en peso (expresado como radical fosfato); una composición de EVOH (B2) que tiene un contenido en etileno del 32% en moles, un grado de hidrólisis del 99,5% en moles, una MFR de 3,1 g/10 minutos (210°C, 2160 g), sin ácido bórico, y un contenido en ácido fosfórico de 0,005 partes en peso (expresado como radical fosfato); y una composición de EVOH (B3) que tiene un contenido en etileno del 44% en moles, un grado de hidrólisis del 96% en moles, una MFR de 8,0 g/10 minutos (210°C, 2160 g), sin ácido bórico, y un contenido en ácido fosfórico de 0,005 partes en peso (expresado como radical fosfato).

EJEMPLO 1

La composición de EVOH (A1) y la composición de EVOH (B1) obtenidas anteriormente se suministraron a un extrusor de husillo único en una relación de peso en la mezcla de 30:70 y se mezclaron en masa fundida y se granularon a 220°C.

Los gránulos se analizaron mediante ^1H -RMN (patrón interno): tetrametil silano, disolvente: d_6 -DMSO), y se calcularon el contenido en etileno y la media de la cantidad de introducción de la unidad estructural (1). El contenido medio en etileno era del 33,6% en moles, y la cantidad media de introducción de la unidad estructural (1) era del 0,9% en moles (véase la Figura 2). Se usó "AVANCE DPX400" fabricado por Japan Bruker para la medida de la RMN.

[Resultados de la medida)

1,0 a 1,75 ppm: protones de metileno (valor de integración e de la Figura 2).

1,75 a 1,90 ppm: protones de metino de la cadena principal en la estructura (i) (valor de integración f de la Figura 2).

1,90 a 2,02 ppm: protones de metilo en el acetato de vinilo sin hidrolizar (valor de integración g de la Figura 2).

3,25 a 3,95 ppm: protones de metino de 1,2-glicol + protones de metileno en 1,2-glicol + protones de metino en alcohol vinílico (valor de integración h de la Figura 2).

(Método de cálculo)

El contenido medio en etileno se calculó a partir de la expresión $100 \times (3e + 12f - 2g - 6h)/(3e - 12f + 2g + 6h)$, y la cantidad de introducción de la unidad estructural (1) se calculó a partir de la expresión $100 \times 12f/(3e - 12f + 2g + 6h)$.

Los gránulos (composición de EVOH obtenidos se alimentaron a un extrusor multicapas equipado con una boquilla en forma de T multicapas que tiene 3 clases y 5 capas de bloque de alimentación para obtener una película multicapas (estructura multicapas) que tiene la composición por capas (espesores: 90/20/40/20/90 μm): capa de polipropileno (Novatec PP LF6H, fabricado por Japan Polypropylene Corporation)/ capa de resina de adhesión ("MODIC AP PS13V", fabricada por Mitsubishi Chemical Corp)/ capa de la composición de EVOH/película de la resina de adhesión (la misma que la de la izquierda) /capa de polipropileno (la misma que la de la izquierda). La anchura del labio de la boquilla en forma de T era de 400 mm, y la distancia desde el labio al rodillo de moldeo era de 16 mm. La velocidad de moldeo de la película era de 80 m/minuto. La reducción del rebordeo hacia dentro, las propiedades de estirado y las propiedades de barrera para los gases de la película multicapas obtenida se evaluaron mediante el método siguiente.

(Reducción del rebordeo hacia dentro)

En la producción de la película multicapas (estructura multicapas), se midieron la anchura de la boquilla usada y la anchura de la película obtenida, y se calculó la diferencia entre las mismas y esa diferencia se evaluó como la longitud del rebordeo hacia dentro de acuerdo con los criterios siguientes:

O: menos de 20 mm

Δ : 20 mm ó más y menos de 40 mm

X: más de 40 mm

(Propiedades de estirado)

La película multicapas obtenida (estructura multicapas) se sometió a estirado tres veces en la dirección de la máquina a 120°C mediante una máquina de estirado de rodillo, y a continuación 5,5 veces en la dirección transversal mediante una máquina de estirado en rama tensora en una atmósfera a 140°C, y se curó térmicamente en una atmósfera a 150°C, y la estructura multicapas obtenida se evaluó mediante observación visual de acuerdo con los criterios siguientes.

O: película multicapas estirada uniformemente sin blanqueo o líneas.

Δ : película multicapas estirada con algo de blanqueo o líneas en parte de la región terminal.

X: película multicapas estirada con blanqueo y líneas sobre la superficie total.

(Estabilidad de la propiedad de barrera para los gases)

La permeabilidad al oxígeno ($\text{cm}^3/\text{m}^2\text{-día-atm.}$) de la película multicapas estirada en cinco puntos separados en un intervalo constante en la dirección TD (dirección perpendicular a la dirección de devanado) se determinó bajo las condiciones de una temperatura de 23°C y una humedad relativa RH del 80% con un analizador de la permeabilidad al oxígeno ("OXTRAN10/50", fabricado por MOCON), y se calculó la desviación estándar de los resultados de las medidas. Se calculó también la permeabilidad media frente al oxígeno.

EJEMPLO 2

5 Se obtuvo una composición de EVOH y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la relación de la composición de EVOH (A1)/composición de EVOH (B1) en peso se varió a 60/40. El contenido medio en etileno de la composición de EVOH era del 35,2% en moles y la cantidad de introducción de la unidad estructural (1) era de 1,5% en moles.

EJEMPLO 3

10 Se obtuvo una composición de EVOH y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de EVOH (A2) sustituyó a la composición de EVOH (A1) y la composición de EVOH (B2) sustituyó a la composición (B1). El contenido medio en etileno de la composición de EVOH era del 33,6% en moles y la cantidad de introducción de la unidad estructural (1) era de 0,9% en moles.

EJEMPLO 4

15 Se obtuvo una composición de EVOH y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de EVOH (A3) sustituyó a la composición de EVOH (A1). El contenido medio en etileno de la composición de EVOH era del 33,6% en moles y la cantidad de introducción de la unidad estructural (1) era de 0,7% en moles.

EJEMPLO 5

20 Se obtuvo una composición de EVOH y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de EVOH (A4) sustituyó a la composición de EVOH (B1). El contenido medio en etileno de la composición de EVOH era del 31,5% en moles y la cantidad de introducción de la unidad estructural (1) era de 2,5% en moles.

EJEMPLO 6

25 Se obtuvo una composición de EVOH y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de EVOH (A5) sustituyó a la composición de EVOH (A1) y la relación de mezcla en masa fundida de la composición de EVOH (A5) a la composición de EVOH (B1) era del 20/80. El contenido medio en etileno de la composición de EVOH era del 33,1% en moles y la cantidad de introducción de la unidad estructural (1) era de 0,7% en moles.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Se usó sólo la composición de EVOH (B1) y la evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

30 Se obtuvo una composición de EVOH y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de EVOH era una mezcla de la composición de EVOH (B1)/composición de EVOH (B3) en una relación de 70/30 en peso.

Los resultados de la evaluación de los Ejemplos y de los Ejemplos Comparativos se resumen en la Tabla 1.

	Reducción del rebordeo	Propiedad de estirado	Estabilidad de la propiedad barrera a los gases	Permeabilidad media al oxígeno
Ejemplo 1	O	O	0,08	3,5
Ejemplo 2	O	O	0,10	3,8
Ejemplo 3	Δ	O	0,24	4,0
Ejemplo 4	Δ	O	0,15	3,6
Ejemplo 5	O	O	0,03	4,3
Ejemplo 6	O	O	0,10	3,4
Ejemplo Comparativo 1	O	X	*	*
Ejemplo Comparativo 2	X	Δ	0,57	4,6

35 * Estaba más allá del límite superior de la medida, así que la medida era imposible

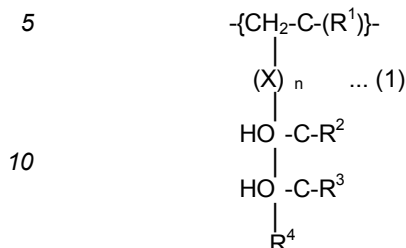
APLICABILIDAD INDUSTRIAL

5 La composición de EVOH de la presente invención, es excelente para la reducción del rebordeo y en las propiedades de estirado, y una estructura multicapas que tiene al menos una capa de la composición tiene estabilizadas las propiedades de barrera para los gases y es útil como un material de envasado para alimentos y medicinas.

10 La composición de EVOH de la presente invención, la cual contiene dos o más EVOH de diferente contenido en etileno y al menos un EVOH de los cuales contiene una unidad estructural particular, tiene un rebordeo más pequeño durante el moldeo a velocidad elevada y así, proporciona una estructura excelente en sus propiedades de estirado y de estabilidad de las propiedades de barrera para los gases después de su estirado.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de copolímero de etileno-alcohol vinílico que comprende dos o más copolímeros de etileno-alcohol vinílico diferentes en su contenido en etileno en 2% en moles o más, en la que al menos uno de los copolímeros tiene la unidad estructural (1) siguiente:



15 en la que X representa cualquier cadena de unión excluyendo un enlace éter, cada uno de R¹ a R⁴ representan independientemente cualquier sustituyente y n representa 0 ó 1.

2. La composición de copolímero de etileno-alcohol vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la diferencia entre el contenido en etileno del copolímero de etileno-alcohol vinílico (a) que tiene la mayor relación de contenido y el del copolímero de etileno-alcohol vinílico (b) que tiene la segunda mayor relación de contenido es de 2 a 20% en moles.

20 3. La composición de copolímero de etileno-alcohol vinílico de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el copolímero de etileno-alcohol vinílico (b) que tiene la segunda mayor relación de contenido es un copolímero de etileno-alcohol vinílico que tiene la unidad estructural (1).

25 4. La composición de copolímero de etileno-alcohol vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, 2, ó 3, en la que cada uno de R¹ a R⁴ en la unidad estructural (1) es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que tiene 1 a 8 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado cíclico que tiene 3 a 8 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado aromático.

5. La composición de copolímero de etileno-alcohol vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3 ó 4, en la que uno u otro de R¹ a R⁴ en la unidad estructural (1) es un átomo de hidrógeno.

30 6. La composición de copolímero de etileno-alcohol vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3, 4 ó 5, en la que X en la unidad estructural (1) es un grupo alquileo que tiene 6 ó menos átomos de carbono.

7. La composición de copolímero de etileno-alcohol vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3, 4, ó 5, en la que n en la unidad estructural (1) es 0.

35 8. La composición de copolímero de etileno-alcohol vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6 ó 7, en la que la unidad estructural (1) se introduce dentro de la cadena principal del copolímero de etileno-alcohol vinílico mediante copolimerización.

9. La composición de copolímero de etileno-alcohol vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, u 8, en la que el contenido de la unidad estructural (1) es de 0,1 a 30% en moles basado en todos los componentes del copolímero de etileno-alcohol vinílico.

40 10. La composición de copolímero de etileno-alcohol vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ó 9, en la que el copolímero de etileno-alcohol vinílico que contiene la unidad estructural (1) se obtiene mediante hidrolizar un copolímero de 3,4-diaciloxi-1-buteno, un monómero de éster vinílico y etileno

11. La composición de copolímero de etileno-alcohol vinílico de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el 3,4-diaciloxi-1-buteno es el 3,4-diacetoxi-1-buteno.

45 12. La composición de copolímero de etileno-alcohol vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 u 11, que comprende además un compuesto de boro.

13. La composición de copolímero de etileno-alcohol vinílico de acuerdo con la reivindicación 12, en la que está contenido 0,001 a 1 parte en peso de un compuesto de boro, expresada como boro, basado en 100 partes en peso de todo el copolímero de etileno-alcohol vinílico.

50 14. Una estructura multicapas que comprende al menos una capa de una composición de copolímero de etileno-alcohol vinílico de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 ó 13.

15. La estructura multicapas de acuerdo con la reivindicación 14, que comprende una capa intermedia de la composición de copolímero de etileno-alcohol vinílico y capas de una resina de poliolefina conformadas sobre ambas caras de la misma.

16. La estructura multicapas de acuerdo con la reivindicación 14 ó 15, en la que la estructura multicapas está estirada tres veces o más al menos en una dirección.

FIG. 1

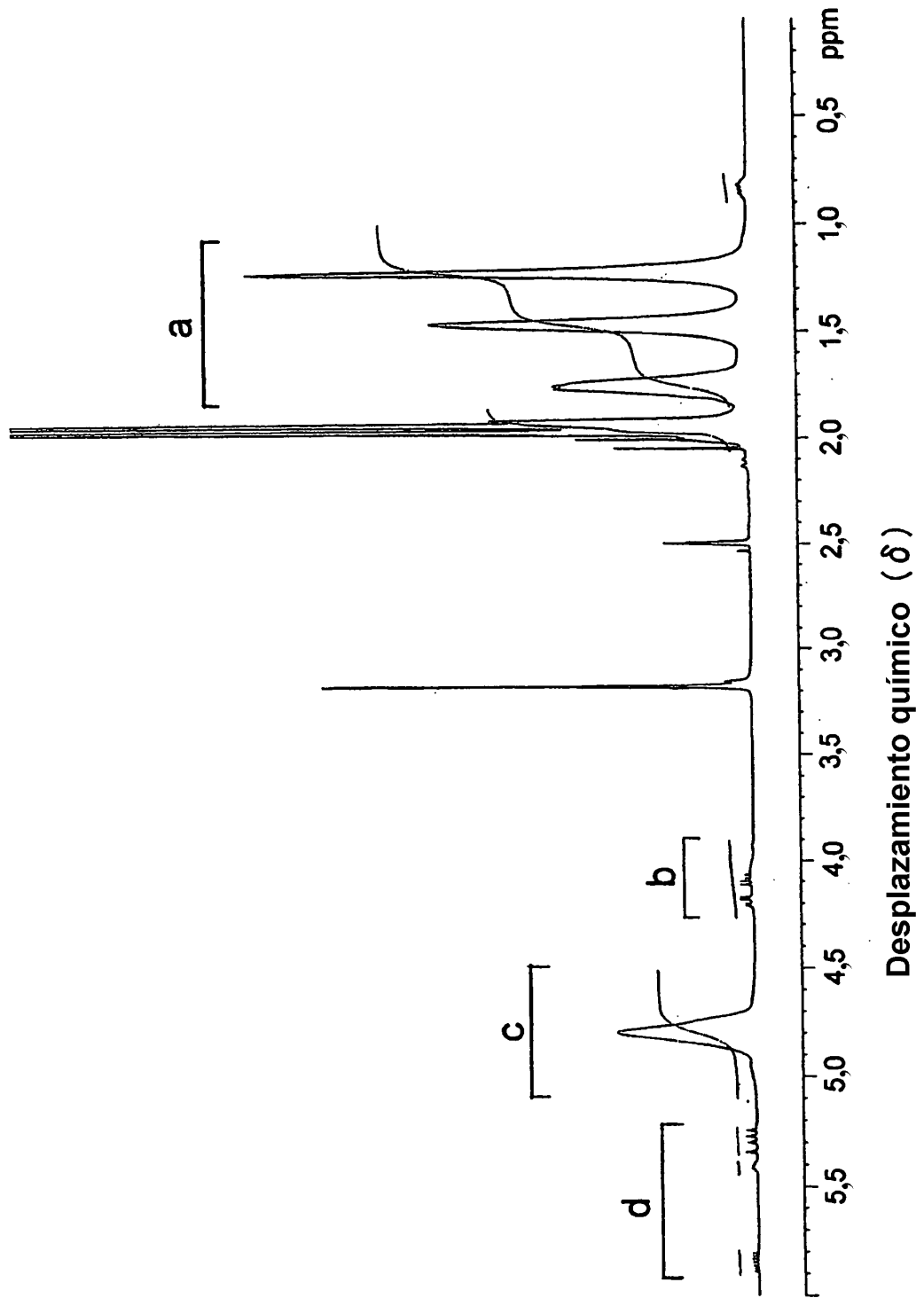


FIG. 2

