

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 886**

51 Int. Cl.:

C08F 8/12 (2006.01)

C08F 218/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04807261 .5**

96 Fecha de presentación: **17.12.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1754727**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.02.2007**

54 Título: **Copolímero de etileno/alcohol vinílico y objeto moldeado a partir del mismo**

30 Prioridad:
10.06.2004 JP 2004172193
10.09.2004 JP 2004263170
28.09.2004 JP 2004282131
28.09.2004 JP 2004282134
28.09.2004 JP 2004282135

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2012

73 Titular/es:
**The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.
2-4, Komatsubara-cho, Kita-ku, Osaka-shi,
Osaka 530-0018, JP**

72 Inventor/es:
**SHIBUTANI, Mitsuo;
MORIYAMA, Takamasa;
INOUE, Kaoru;
MIYAZUMI, Shinta y
MATSUI, Ikko**

74 Agente/Representante:
de Elizaburu Márquez, Alberto

ES 2 381 886 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

Copolímero de etileno/alcohol vinílico y objeto moldeado a partir del mismo.

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un nuevo copolímero de etileno-alcohol vinílico y a uno de sus productos moldeados y de manera más específica a un nuevo copolímero de etileno-alcohol vinílico que presenta propiedades de estirado mejoradas y proporciona un producto moldeado que presentada excelentes propiedades de barrera frente a gases, aspecto y resistencia, y a uno de sus productos moldeados.

Técnica anterior

10 En general, un copolímero de etileno-alcohol vinílico (en lo sucesivo denominado como EVOH) resulta excelente en cuanto a transparencia, propiedades de barrera frente a gases, retención de aroma, resistencia a disolventes, resistencia a aceite y similares y se ha empleado para varios materiales de envasado tales como un material de envasado para alimentos, un material de envasado para productos farmacéuticos, un material de envasado para productos químicos industriales y un material de envasado para productos químicos agrícolas, llevando a cabo el uso mayoritario de dichas propiedades. Con frecuencia EVOH es sometido a tratamiento térmico de estirado con la finalidad de deformación para obtener un recipiente destinado a un uso práctico así como la mejora de la resistencia mecánica y similares. Además, en los últimos años, cuando se moldea un recipiente a partir de una lámina multi-
15 capa que contiene EVOH, se ha preparado un recipiente de fondo profundo desde el punto de vista de variedad de las propiedades de forma y diseño del recipiente y se requiere EVOH que presente excelente aptitud de moldeo para moldear dichos recipientes profundos, de forma que el aspecto, las propiedades de barrera y la resistencia del recipiente una vez moldeado resulten favorables.

No obstante, EVOH es inferior a polipropileno y poliestireno en cuanto a propiedades térmicas de estirado y medidas a partir de las mismas, se han sugerido (1) el método de adición de un plastificante a EVOH (por ejemplo, véase el documento JP-A-53-88067 y el documento JP-A-59-20345) y (2) el método de mezcla de poli(resina de amida) y EVOH (por ejemplo, véanse los documentos JP-A-52-141785 Y JP-A-58-36412). También, por otra parte, se sugiere (3) el método de utilización de una composición de resina en la que se usa de manera conjunta EVOH que presenta una baja temperatura de transición vítrea, que presenta propiedades de estirado relativamente favorables (por ejemplo, véanse los documentos JP-A-61-4752, JP-A-60-173038, JP-A-63-196645, JP-A-63-230757, JP-A-63-264656 y JP-A-2-261847) y (4) el método de mezcla de tres tipos de EVOH (por ejemplo, véanse los documentos JP-A-2001-31821 y JP-A-2001-31823). Además, se han llevado a cabo estudios relacionados con (5) la adición de un copolímero de etileno, ácido (met)acrílico sobre EVOH para mejorar sus propiedades térmicas de estirado a bajas temperaturas (por ejemplo, véase el documento JP-A-11-99594) y (6) el injertado de un compuesto epoxi sobre EVOH por medio de una reacción de fusión para mejorar la aptitud de moldeo térmico con el fin de conformar un recipiente y las propiedades de estirado (por ejemplo, véase el documento WO 02/092643 y el documento JP-A-2003-327619).

35 No obstante, cuando los presentes inventores estudiaron con detalle los métodos anteriores, se encontró que en el método (1) las propiedades de barrera frente a gases disminuyeron y que en el método (2) la aptitud de moldeo en masa fundida de larga duración disminuyó. En el método (3), se confirma la mejora de la aptitud de moldeo por estirado térmico en cierta medida, pero debido a que se mezclan EVOH de diferente composición y estructura, la compatibilidad no resulta completamente homogénea. De igual manera, EVOH tiende a verse influenciado por la fluctuación de las condiciones de extrusión y las condiciones de moldeo por estirado térmico y, de manera inevitable, se generan productos defectuosos en los casos en los que se lleva a cabo el moldeo continuo por estirado de películas, tazas, bandejas y botellas. En el método (4), se mejora la aptitud de moldeo continuo pero, de manera inevitable, se generan productos defectuosos en el caso en el que se forma un recipiente con una elevada proporción de trefilado, que requiere elevadas propiedades de estirado. En el método (5), se mejora la aptitud de moldeo a temperaturas relativamente bajas pero la aptitud de moldeo en masa fundida de larga duración puede disminuir. De igual forma, se comprobó que el aspecto, las propiedades de barrera y la resistencia de un recipiente profundo con una proporción de trefilado de al menos 2,5 no se habían estudiado por completo. En el método (6), debido a que se hace reaccionar EVOH y un compuesto epoxi en condición de masa fundida, se generan de manera inevitable diferentes productos de reacción secundaria y puede tener lugar una disminución de la aptitud de moldeo de larga duración así como problemas de seguridad e higiene. Además, se comprobó que el aspecto, las propiedades de barrera y la resistencia de un recipiente profundo con una proporción de trefilado de al menos 2,5 no se habían estudiado por completo. De esta forma, resulta deseable EVOH que presente una excelente aptitud de moldeo, de manera que el aspecto, las propiedades de barrera y la resistencia del recipiente tras el moldeo resulten favorables, incluso cuando se conforma un recipiente profundo.

55 De igual forma además de los descritos anteriormente, EVOH presenta los siguientes problemas dependiendo de su utilización.

Por ejemplo, se usa EVOH para recipientes de multi-capa preparados por medio de laminado de poli(resina de éster) (concretamente poli(tereftalato de etileno), en lo sucesivo denominado PET) sobre ambas caras de una capa de

EVOH con el fin de mejorar propiedades tales como la resistencia del recipiente a la humedad, propiedades de barrera de dióxido de carbono y componentes aromáticos así como propiedades mecánicas. Recientemente, dichos recipientes de multi-capa están llamando la atención como botellas resistentes a la presión para bebidas no alcohólicas carbonatas y bebidas alcohólicas.

5 PET presenta una excelente transparencia y rigidez, propiedades moderadas de barrera frente a gases y propiedades de retención de aroma y se usa ampliamente en recipientes para bebidas carbonatadas y bebidas no alcohólicas. No obstante, sus propiedades de barrera frente a gases resultan insuficientes para usos que requieren elevadas propiedades de barrera frente a gases, tal como los recipientes para cerveza y vino, y como se ha descrito anteriormente, se puede usar PET como un excelente recipiente de barrera frente a gases por medio de laminado con una capa de EVOH. No obstante, normalmente, las poli(resinas de éster) termoplásticas, tales como PET y EVOH, son pobres en cuanto a adhesión y, con el fin de aumentar la resistencia al despegado entre capas, debe existir una resina adhesiva específica entre las capas.

10 No obstante, recientemente, PET se recicla y se reutiliza y en el caso en el que está presente una resina adhesiva entre las capas, la separación de PET y EVOH se vuelve complicada. Como resultado de ello, existe el problema de que el PET reciclado se deteriore en cuanto a calidad y por tanto presente dificultad para ser aceptado en el mercado.

15 Se sugiere un recipiente de multi-capa en el que se lamina una poli(resina de éster) (PET) sobre ambos lados de la capa de EVOH sin usar una resina adhesiva (por ejemplo, véase el documento JP-A-61-173924). No obstante, debido a que no se usa una resina adhesiva puede ocurrir una separación entre la capa de EVOH y la capa de PET cuando se usa el recipiente. Como medidas para evitarlo, se sugieren (7) el método de mezcla de varios tipos de EVOH (por ejemplo, véanse los documentos JP-A-11-348196, JP-A-2001-236919, JP-A-2002-210888 y JP-A-2002-210889), (8) el método de uso de EVOH de bajo grado de hidrólisis (por ejemplo, véase el documento JP-A-11-348197) y (9) el método de mezcla de otra resina (por ejemplo, véanse los documentos JP-A-11-79156, JP-A-2002-210887 y JP-A-2002-210890). También se sugiere (10) el método de injertado de un compuesto epoxi sobre EVOH por medio de una reacción de fusión con el fin de mejorar la aptitud de moldeo térmico para conformar un recipiente y las propiedades de estirado (por ejemplo, véase el documento JP-A-2003-320600).

20 No obstante, aunque se mejora la resistencia al despegado por impacto a través de cada uno de los métodos anteriores, en el método (7), los diferentes tipos de EVOH no son completamente compatibles y la transparencia disminuye y la firmeza resistente a la presión tiende a disminuir, debido a que el estirado es discontinuo. En el método (8) puede tener lugar la disminución de las propiedades de barrera y en el método (9) puede ocurrir una disminución de la transparencia. En el método (10) se mejora la transparencia del cuerpo pero, debido a que se usa como capa media una composición de EVOH obtenida haciendo reaccionar EVOH y un compuesto epoxi en estado fundido, se generan de manera inevitable diferentes productos de reacción secundaria y puede tener lugar una disminución de la aptitud de moldeo de larga duración así como problemas de seguridad e higiene. De igual forma, no se ha considerado del todo la transparencia de la parte inferior y del cuello de la botella, en los cuales la capa de EVOH se hace más gruesa. Además, en los últimos años, existe una tendencia a reducir la cantidad de resina usada en las botellas, desde el punto de vista de ahorro de recursos y se desea una botella que presente una resistencia a la presión favorable y una diferencia pequeña de firmeza resistente a la presión, ya que no todas las botellas pueden ser sometidas a ensayo para evaluar la resistencia a la presión. Los estudios llevados a cabo hasta la fecha no han considerado la resistencia a la presión o la diferencia en la firmeza resistente a la presión. Resulta deseable una botella que presente propiedades de barrera favorables, resistencia al despegado por impacto entre las capas, y transparencia de la parte inferior y del cuello, elevada resistencia a la presión y pequeña diferencia en la firmeza resistente a la presión.

30 Se usa EVOH para varios materiales de envasado por medio de laminado de una película de polietileno de baja densidad, polipropileno, nailon o poliéster sobre ambos lados de EVOH, con el fin de mantener las propiedades de EVOH tales como propiedades de barrera frente a gases, propiedades de retención de aromas y propiedades anti-decoloración de alimentos así como para compensar los inconvenientes de EVOH tales como resistencia frente a caídas, aptitud de moldeo térmico y resistencia a la humedad. Además, recientemente, junto con el envasado para alimentos descrito anteriormente, EVOH se usa para recipientes tales como botellas, cubas y bidones para el transporte y el almacenamiento de combustible que presenta hidrocarburos como componente principal.

35 No obstante, en dichos usos, se desea una mejora adicional de las propiedades de barrera frente a combustible. Por ejemplo, se sugiere (11) un recipiente de combustible que presenta EVOH como capa media, en el que el espesor de la capa externa es mayor que el espesor de la capa interna (por ejemplo, véase el documento JP-A-9-29904) y (12) un recipiente de combustible que presenta como capa media EVOH que contiene una pequeña cantidad de etileno y que presenta una sal específica de metal (por ejemplo, véase el documento JP-A-2001-341535).

40 En los últimos años debido a una legislación cada vez más exigente con respecto a la contaminación ambiental, se requieren mejores propiedades de barrera frente a combustible en condiciones de uso a largo plazo y se desea de manera especial la estabilidad en cuanto a la calidad del receptáculo. No obstante, en los métodos (11) y (12), las propiedades de barrera frente a combustible pueden disminuir tras el tratamiento de choque térmico y también,

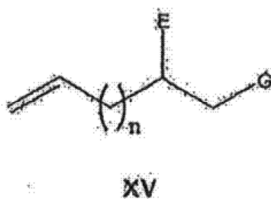
antes del choque térmico, las propiedades de barrera frente a combustible difieren en cada recipiente de combustible.

Utilizando sus propiedades, EVOH se moldea para dar lugar a películas, láminas, tubos, cubetas, bandejas y botellas para materiales de envasado para alimentos, productos farmacéuticos, productos químicos industriales y productos químicos agrícolas. En particular, debido a que la mayoría de los alimentos grasos tales como carne y sus alimentos procesados presentan tamaño y forma irregulares, con frecuencia EVOH se usa para el envasado por retracción con el fin de mejorar el almacenamiento fresco y el aspecto de los contenidos. Por tanto, se desea una película de retracción multi-capa que resulte excelente en cuanto a propiedades de retracción térmica y propiedades de barrera frente a gases. Con el fin de mejorar dichas propiedades, se sugiere (13) el método de mezcla de dos tipos de EVOH que presentan una composición diferente (por ejemplo, véase el documento JP-A-5-200865 y el documento JP-A-2000-211068), (14) el método de mezcla de otra resina con EVOH (por ejemplo, véanse los documentos JP-A-5-77352, JP-A-5-228996, JP-A-7-1685, JP-A-8-81610, JP-A-8-81570 y JP-A-2000-246843) y (15) el método de mezcla de un plastificante con EVOH (por ejemplo, véanse los documentos JP-A-5-261815 y JP-A-5-200865).

No obstante, en la película de retracción de multi-capa obtenida por medio del método (13), las propiedades de retracción térmica y las propiedades de barrera frente a gases resultan excelentes, pero debido a que se mezclan dos tipos de EVOH que presentan una composición diferente, la compatibilidad resulta insuficiente y se desarrollan zonas de menor transparencia en algunas partes después de la retracción térmica. De igual forma, debido a que disminuye la adhesión entre la capa de resina adhesiva que se adhiere a la capa de EVOH y la capa de resina termoplástica y la capa de EVOH, existe el problema de que tiene lugar la separación entre capas (deslaminado) en la película de multi-capa después de la retracción. En la película de retracción multi-capa obtenida por medio del método (14) debido a que se mezcla una resina diferente, disminuye la adhesión y existe el problema de que tiene lugar la separación entre capas (deslaminado) en la película de multi-capa después de la retracción. En la película de retracción de multi-capa obtenida por medio del método (15) surgen los problemas de disminución de las propiedades de barrera y de deslaminado. De este modo, se desea una película de retracción de multi-capa que sea excelente en cuanto a propiedades de estirado, propiedades de retracción térmica, propiedades de barrera frente a gases, transparencia después de la retracción térmica y resistencia al deslaminado.

El documento JP 2002241433 (A) proporciona una resina de alcohol vinílico que presenta una excelente estabilidad de viscosidad de una de sus disoluciones acuosas, propiedades de revestimiento a elevada velocidad y su solubilidad en agua. La resina de alcohol vinílico comprende 1,2-gluco en una cadena lateral.

El documento EP 1195393 (A2) describe un nuevo proceso para la preparación de interpolímeros que comprenden etileno, al menos una unidad de monómero escogida entre unidades de monómero de olefina sustituida con heteroátomo procedentes de un compuesto de fórmula XV, en el que E y G representan heteroátomos iguales o diferentes escogidos entre oxígeno, nitrógeno y azufre, que se encuentran unidos a un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, o un grupo hidrocarbilo sustituido, o que están unidos por un grupo de enlace: y n es 0 o un número entero de 1-20; o 2,3-dihidrofurano y de manera opcional monóxido de carbono e interpolímeros preparados a partir del mismo, incluyendo nuevos interpolímeros que presentan temperaturas de fusión pico (Tm) iguales o mayores que 50 °C.



El documento JP 2003171522 (A) proporciona una composición de resina útil para un adhesivo excelente no solo en la adhesión inicial sino también en la adhesión duradera.

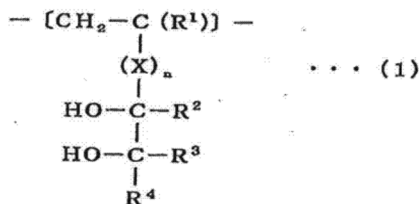
El documento EP 1195392 (A2) describe un nuevo proceso para preparar interpolímeros que comprenden etileno y al menos dos unidades de monómero escogidas entre unidades de monómero de olefina sustituida con heteroátomo procedentes de un compuesto de la fórmula anterior XV, en la que E y G son iguales como se define en el documento EP 1195393 (A2).

La presente invención pretende proporcionar un nuevo copolímero de etileno-alcohol vinílico, que presenta propiedades de estirado mejoradas y proporciona un producto moldeado que presenta excelentes propiedades de barrera frente a gases, aspecto y resistencia, y a uno de sus productos moldeados.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un copolímero de etileno-alcohol vinílico que comprende la unidad estructural de

la fórmula (1):



5 en la que X representa cualquier cadena de enlace excluyendo un enlace éter, cada uno de R¹ a R⁴ representa de manera independiente cualquier sustituyente y n representa de 0 a 1, en la que el contenido de etileno es de 20 a 60 % en moles, la cantidad de unidad estructural de fórmula (1) es de 1 a 10 % en moles, el grado de hidrólisis es de al menos 90 % en moles y el caudal en masa fundida (MFR) a 210 °C a una carga de 2160 g es de 0,1 a 100 g/10 minutos.

10 Preferentemente, cada R¹ a R⁴ es, de manera independiente, bien un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo que presenta de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo cíclico que presenta de 3 a 8 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático en la unidad estructural de fórmula (1).

Preferentemente, cualquiera de R¹ a R⁴ es un átomo de hidrógeno en la unidad estructural de la fórmula (1).

Preferentemente, X es un grupo alquileo que presenta como máximo 6 átomos de carbono en la unidad estructural de fórmula (1).

En la unidad estructural de fórmula (1), n es preferentemente 0.

15 Preferentemente, el copolímero de etileno-alcohol vinílico se obtiene por medio de hidrólisis de un copolímero obtenido mediante copolimerización de 3,4-diaciloxi-1-buteno, un monómero de éster vinílico y etileno.

Preferentemente, 3,4-diaciloxi-1-buteno es 3,4-diacetoxi-1-buteno.

Preferentemente, de 0,001 a 0,1 partes en peso de un compuesto de boro, convertido a boro, se encuentran presentes en 100 partes en peso del copolímero de etileno-alcohol vinílico.

20 La presente invención se refiere a un producto moldeado que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico.

Preferentemente el producto moldeado se obtiene por medio de moldeo en masa fundida.

La presente invención se refiere a una película y a un recipiente que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico.

25 La presente invención se refiere a una botella de soplado y estirado en sentido biaxial que comprende una capa intermedia que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico y ambas capas externas que comprenden una poli(resina de éster) termoplástica.

La presente invención se refiere a un recipiente para combustible que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico.

30 La presente invención se refiere a una película de retracción de multi-capa que comprende una capa que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico y una capa que contiene una resina termoplástica, que se lamina sobre uno de los lados o sobre ambos lados de la capa.

Además, la presente invención se refiere a un proceso para preparar el copolímero de etileno-alcohol vinílico, que comprende la etapa de preparar un copolímero por medio de copolimerización de 3,4-diaciloxi-1-buteno, un monómero de éster vinílico y etileno y una etapa de hidrólisis de dicho copolímero.

35 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de RMN-¹H de EVOH obtenido en el Ejemplo 1 antes de la hidrólisis.

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

Mejor modo de llevar a cabo la invención

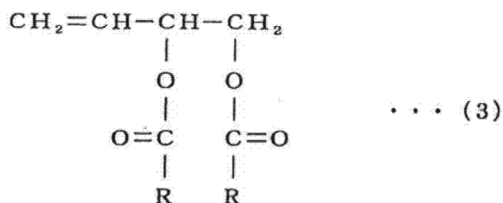
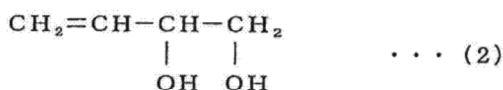
40 El EVOH de la presente invención se caracteriza por contener la unidad estructural de fórmula (1) que es una unidad estructural que contienen un enlace 1,2-glucol. Como cadena de enlace (X) que se une a la cadena principal de y a la estructura de enlace de 1,2-glucol, se puede aplicar cualquier cadena de unión que produce la extrusión de un

enlace de éter y no se encuentra particularmente limitada.

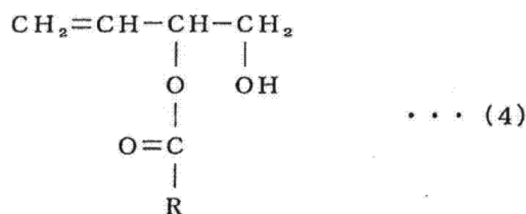
Ejemplos son hidrocarburos tales como alquileno, alquenileno, alquinileno, fenileno y naftaleno (estos hidrocarburos pueden estar sustituidos con halógenos tales como flúor, cloro y bromo), -CO-, -COCO-, -CO(CH₂)_mCO-, -CO(C₆H₄)CO-, -S-, -CS-, -SO-, -SO₂-, -NR-, -CONR-, -NRCO-, -CSNR-, -NRCS-, -NRNR-, -HPO₄-, -Si(OR)₂-, -OSi(OR)₂-, -OSi(OR)₂O-, -Ti(OR)₂-, -OTi(OR)₂O-, -OTi(OR)₂O, -Al(OR)-, -OAl(OR)- y -OAl(OR)O- (cada R es de manera independiente cualquier sustituyente, preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, m es un número entero). De estos, desde el punto de vista de estabilidad térmica en masa fundida, se prefiere alquileno como en enlace y se prefiere más un alquileno que presente como máximo 6 átomos de carbono. Desde el punto de vista de que comportamiento de barrera frente a gases de EVOH se vuelva favorable, preferentemente el número de átomos de carbono es más pequeño y los más preferido es una estructura de enlace de 1,2-glucol, en la que n es 0, que se encuentre unida de forma directa con la cadena molecular. Cuando la cadena de unión (X) es un enlace éter, el enlace es inestable en el moldeo en masa fundida, por lo que resulta no preferido desde el punto de vista de que la estabilidad térmica en masa fundida de EVOH disminuye. Además, R¹ a R⁴ pueden ser cualesquiera sustituyentes y no se encuentran particularmente limitados, pero cada uno de R¹ a R⁴ son preferentemente, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo que presenta de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo cíclico que presenta de 3 a 8 átomos de carbono o un grupo de hidrocarburo aromático. Desde el punto de vista de que el monómero se encuentre fácilmente disponible, se prefieren un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo. Además, preferentemente, cada uno de R¹ a R⁴ son átomos de hidrógeno desde el punto de vista de propiedades favorables de barrera frente a gases de EVOH.

El proceso para la preparación de EVOH de la presente invención no se encuentra particularmente limitado. Por ejemplo, en el caso de la estructura más preferida en la que la estructura de enlace de 1,2-glucol se encuentra enlazada directamente con la cadena principal (n=0), ejemplos son el método de hidrólisis de un copolímero obtenido mediante copolimerización de 3,4-diol-1-buteno, un monómero de éster de vinilo y etileno; el método de hidrólisis del copolímero obtenido mediante copolimerización de 3,4-diaciloxi-1-buteno, un monómero de éster vinílico y etileno; el método de hidrólisis del copolímero obtenido mediante copolimerización de 3-aciloxi-4-ol-1-buteno, un monómero de éster vinílico y etileno; el método de hidrólisis de un copolímero obtenido por medio de copolimerización de 4-aciloxi-3-ol-1-buteno, un monómero de éster vinílico y etileno; y el método de hidrólisis de un copolímero obtenido por medio de copolimerización de 3,4-diaciloxi-2-metil-1-buteno, un monómero de éster vinílico y etileno. Como ejemplo del proceso para preparar EVOH que presenta alquileno como cadena de unión (X), existe el método para hidrolizar el 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 o 5,6-diaciloxi-1-hexeno, un monómero de éster vinílico y etileno. El método de hidrólisis de un copolímero obtenido mediante copolimerización de 3,4-diaciloxi-1-buteno, un monómero de éster vinílico y etileno resulta preferido desde el punto de vista de que la reactividad de copolimerización resulta excelente y como 3,4-diaciloxi-1-buteno se usa más preferentemente 3,4-diacetoxi-1-buteno. De igual forma, se puede usar una mezcla de esos monómeros. Además, una pequeña cantidad de 3,4-diacetoxi-1-butano, 1,4-diacetoxi-1-buteno y 1,4-diacetoxi-1-butano puede estar presente en forma de una pequeña cantidad de impurezas.

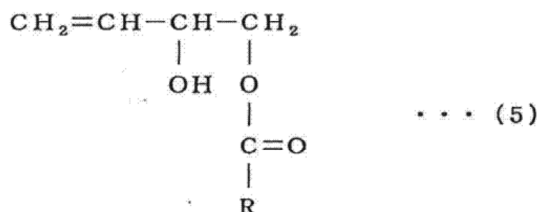
Además, 3,4-diol-1-buteno está representado por medio de la fórmula siguiente (2), 3,4-diaciloxi-1-buteno está representado por medio de la fórmula siguiente (3), 3-aciloxi-4-ol-1-buteno está representado por medio de la fórmula siguiente (4) y 4-aciloxi-3-ol-1-buteno está representado por medio de la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



(en la que R es un grupo alquilo, preferentemente un grupo metilo).



(en la que R es un grupo alquilo, preferentemente un grupo metilo)



(en la que R es un grupo alquilo, preferentemente un grupo metilo).

- 5 El compuesto indicado por medio de la fórmula (2) se encuentra disponible en Eastman Chemical Co., Ltd., y el compuesto que se indica en la fórmula (3) se encuentra disponible en Eastman Chemical Co., Ltd. and Across Inc.

10 Ejemplos de monómero de éster vinílico son 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, preferentemente se usa acetato de vinilo desde el punto de vista del ahorro de costes.

15 También, en la presente invención, se puede copolimerizar un monómero insaturado etilénicamente copolimerizable dentro del intervalo en cual no se pierden los efectos de la presente invención. Ejemplos de dichos monómeros son olefinas tales como propileno, 1-buteno e isobuteno; ácidos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido ftálico (anhídrido), ácido maleico (anhídrido) y ácido itacónico (anhídrido), sus sales y ésteres de mono- y di-alquílicos que presentan de 1 a 18 átomos de carbono; acrilamidas tales como acrilamida, N-alquilacrilamida que presenta de 1 a 18 átomos de carbono, N,N-dimetilacrilamida, ácido 2-acrilamido propano sulfónico o una de sus sales, acrilamido propildimetilamina, una de sus sales de ácido o de sus sales cuaternarias; metacrilamidas tales como metacrilamida, N-alquilmetacrilamida que presenta de 1 a 18 átomos de carbono, N,N-dimetilmetacrilamida, ácido 2-metacrilamido propano sulfónico o una de sus sales, metacrilamido propildimetilamina, una de sus sales de ácido o de sus sales cuaternarias; N-vinilamidas tales como N-vinilpirrolidona, N-vinilformamida y N-vinilacetoamida; cianuros de vinilo tales como acetonitrilo y metacrilonitrilo; éteres vinílicos tales como éter alquilo y vinilo que presenta de 1 a 18 átomos de carbono, éter de hidroxialquilo y vinilo y éter de alcoxialquilo y vinilo; vinilos halogenados tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y bromuro de vinilo; silanos de vinilo; acetato de alilo; cloruro de alilo; alcohol alílico; alcohol dimetil alílico; cloruro de trimetil-(3-acrilamido-3-dimetilpropil)-amonio; ácido acrilamido-2-metil-propano sulfónico; carbonato de vinil etileno y carbonato de etileno.

25 Más ejemplos son monómeros que contienen grupos catiónicos tales como 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-metacriloxi oxipropil trimetilamonio, cloruro de alil trimetilamonio, cloruro de metaalil trimetilamonio, cloruro de 3-buten trimetilamonio, cloruro de dimetil dialil amonio y cloruro de dietil dialil amonio y monómeros que contienen en grupo acetoacetilo.

30 Ejemplos de silanos de vinilo son trimetoxisilano de vinilo, metildimetoxisilano de vinilo, dimetildimetoxisilano de vinilo, trietoxisilano de vinilo, metildietoxisilano de vinilo, dimetiletoxosilano de vinilo, isobutildimetoxisilano de vinilo, etildimetoxisilano de vinilo, metoxidibutoxisilano de vinilo, dimetoxibutoxisilano de vinilo, tributoxisilano de vinilo, metoxidihexiloxisilano de vinilo, dimetoxidihexiloxisilano de vinilo, trihexiloxisilano de vinilo, metoxidioctiloxisilano de vinilo, dimetoxidioctiloxisilano de vinilo, trioctiloxisilano de vinilo, metoxidilauriloxisilano de vinilo, dimetoxidilauriloxisilano de vinilo, metoxidioleiloxisilano de vinilo y dimetoxidioleiloxisilano de vinilo.

El método de copolimerización se describe a continuación, pero no se encuentra limitado al mismo.

40 El método de copolimerización de 3,4-diaciloxi-1-buteno, un monómero de éster vinílico y un monómero de etileno no se encuentra particularmente limitado. Se pueden emplear métodos conocidos tales como polimerización en bloque, polimerización en disolución, polimerización en suspensión, polimerización en dispersión o polimerización en emulsión, pero normalmente se lleva a cabo polimerización en disolución.

El método para introducir los componentes de monómero durante la copolimerización no se encuentra particularmente limitado y se pueden añadir los componentes todos de una vez, en porciones o de manera continua.

La proporción de copolimerización de 3,4-diaciloxi-1-buteno no se encuentra particularmente limitada pero se pueden determinar la proporción de copolimerización de acuerdo con la cantidad de unidad estructural (1) que se introduce en EVOH.

Normalmente, el disolvente usado para la copolimerización son alcoholes inferiores tales como metanol, etanol, propanol y butanol, y cetonas tales como acetona y etil metil cetona. De manera apropiada, se usa metanol desde el punto de vista industrial. Por consiguiente, se escoge la cantidad de disolvente que se usa a la vista de la constante de transferencia de cadena del disolvente, dependiendo del grado de polimerización deseado del copolímero. Por ejemplo, cuando el disolvente es metanol, la cantidad se escoge desde el intervalo de S (disolvente)/ M (monómero) = 0,01 a 10 (proporción en peso), preferentemente de 0,05 a 7 (proporción en peso).

Se usan un catalizador de polimerización para la copolimerización. Ejemplos de catalizador de polimerización son catalizadores conocidos de polimerización por radicales tales como azobisisobutironitrilo, peróxido de acetilo, peróxido de benzoilo y peróxido de laurilo y catalizadores activos a bajas temperaturas tales como peroxiésteres que incluyen t-butilperoxineodecanoato, t-butilperoxipivalato, α,α' -bis(neodecanoilperoxi)diisopropilbenceno, cumilperoxineodecanoato, 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxineodecanoato, 1-ciclohexil-1-metiletilperoxineodecanoato, t-hexilperoxineodecanoato y t-hexilperoxipivalato; peroxidicarbonatos que incluyen di-n-propilperoxidicarbonato, di-isopropilperoxidicarbonato, di-sec-butilperoxidicarbonato, bis(4-t-butilciclohexil)peroxidicarbonato, di-2-etoxietilperoxidicarbonato, di(2-etilhexil)peroxidicarbonato, dimetoxibutilperoxidicarbonato y di(3-metil-3-metoxibutilperoxi)dicarbonato; y diacilperóxidos incluyendo peróxido de di(3,3,5-trimetilhexanoilo), peróxido de diisobutirilo y peróxido de dilauroilo.

La cantidad de catalizador de polimerización que se usa depende del tipo de catalizador y se escoge de acuerdo con la tasa de polimerización. Por ejemplo, en el caso de que use azobisisobutironitrilo o peróxido de acetilo, preferentemente la cantidad es de 10 a 2000 ppm, preferentemente de 50 a 1000 ppm, basado en el monómero de éster vinílico.

También, preferentemente la temperatura de la reacción de copolimerización se escogen entre el intervalo de 40 °C hasta el punto de ebullición, dependiendo del disolvente que se use y de la presión.

En la presente invención, preferentemente se incluye un compuesto de hidroxilactona o un ácido hidroxicarboxílico junto con el catalizador, desde el punto de vista de que el tono de color del EVOH obtenido resulte favorable (próximo a incoloro). El compuesto de hidroxilactona no se encuentra particularmente limitado con la condición de que sea un compuesto que presente un anillo de lactona y un grupo hidroxilo en la molécula. Ejemplos son ácido L-ascórbico, ácido eritórbito y glucanodeltalactona y de manera apropiada se usan ácido L-ascórbico y ácido eritórbito. Ejemplos de ácido hidroxicarboxílico son ácido glucólico, ácido láctico, ácido glicérico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico y ácido salicílico, y de manera apropiada se usa ácido cítrico.

Preferentemente, la cantidad de compuesto de hidroxilactona o ácido hidroxicarboxílico es de 0,0001 a 0,1 partes en peso (más preferentemente de 0,0005 a 0,05 partes en peso de 0,001 a 0,03 partes en peso) basado en 100 partes en peso de acetato de vinilo, en el caso de adición tanto por lotes como de manera continua. Cuando la cantidad es menor que 0,0001 partes en peso, no se pueden obtener los efectos de adición y cuando la cantidad es de más que 0,1 partes en peso, la polimerización de acetato de vinilo queda inhibida, resultan esto desfavorable. El método de adición del compuesto no se encuentra particularmente limitado, pero normalmente el compuesto se diluye con un disolvente tal como agua o un éster alifático que contiene un alcohol alifático inferior o acetato de vinilo y posteriormente se añade al sistema de polimerización.

Posteriormente, se hidroliza el copolímero obtenido pero la hidrólisis se lleva a cabo en un estado en el cual el copolímero obtenido anteriormente se disuelve en alcohol o en alcohol que contiene agua, usando un catalizador de álcali o un catalizador de ácido. Ejemplos de alcohol son metanol, etanol, propanol y terc-butanol y preferentemente se usa metanol en particular. La concentración de copolímero en el alcohol se escoge de manera apropiada de acuerdo con la viscosidad del sistema, pero normalmente se escoge entre un intervalo de 10 a 60 % en peso.

Ejemplos del catalizador usado para la hidrólisis son catalizadores de álcali tales como hidróxidos de metal alcalino y alcoholatos que incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, metilato de sodio, etilato de sodio, metilato de potasio y metilato de litio; y catalizadores de ácido tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido metanosulfónico, zeolita y una resina de intercambio catiónico. La cantidad de catalizador de hidrólisis se escoge de manera apropiada de acuerdo con el método de hidrólisis, el grado deseado de hidrólisis y similares, pero cuando se usa un catalizador de álcali, de manera apropiada la cantidad es de 0,001 a 0,1 equivalentes y preferentemente de 0,005 a 0,05 equivalentes, basados en la cantidad total de monómeros tales como monómero de éster vinílico y 3,4-diaciloxi-1-buteno.

Con respecto al método de hidrólisis, se puede llevar a cabo cualquiera de hidrólisis por lotes, hidrólisis continua en hidrólisis continua en columna o sobre cinta, de acuerdo con el grado de hidrólisis pretendido, y preferentemente se

usa hidrólisis en columna con presurizado fijo ya que es posible reducir la cantidad de catalizador de álcali en la hidrólisis y la reacción de hidrólisis avanza fácilmente con elevada eficacia. Además, no es posible establecer de manera categórica la presión en la hidrólisis dependiendo del objetivo de contenido de etileno, sino que se escoge en un intervalo de 2 a 7 kg/cm² y se escoge la temperatura de 80 a 150 °C y preferentemente de 100 a 130 °C.

- 5 Como se ha descrito anteriormente, EVOH de la presente invención se puede obtener por medio de una etapa de copolimerización de 3,4-diaciloxi-1-buteno y similares, monómeros de éster vinílico y etileno para preparar un copolímero y una etapa de hidrólisis del copolímero. El contenido de etileno de EVOH de la presente invención es de 20 a 60 % en moles (incluso de 20 a 50 % en moles y en particular de 25 a 48 % en moles) y el grado de hidrólisis es de al menos 90 % en moles (incluso de al menos 95 % en moles y en particular de al menos 99 % en moles).
- 10 Cuando el contenido de etileno es menor que 10 % en moles, las propiedades de barrera frente a gases y el aspecto a humedad elevada tienden a rebajarse y al contrario, cuando se supera 60 % en moles, las propiedades de barrera frente a gases tienden a rebajarse. Además, cuando el grado de hidrólisis es menor que 90 % en moles, las propiedades de barrera frente a gases, la resistencia la humedad y similares tienden a rebajarse, resultando de este modo no preferidas.
- 15 El caudal en masa fundida (MFR) (210 °C y una carga de 2160 g) es de 0,1 a 100 g/10 minutos (incluso de 0,5 a 50 g /10 minutos y en particular de 1 a 30 g/10 minutos). Cuando el caudal en masa fundida es menor que el intervalo, el interior del dispositivo de extrusión alcanza un estado de momento elevado durante el moldeo y, por tanto, el moldeo por extrusión y el moldeo por inyección tienden a resultar complicados. Además, cuando es mayor que el intervalo, el aspecto y las propiedades de barrera frente a gases usados para el recipiente de multi-capa por medio de moldeo por estirado térmico tienden a verse rebajados, resultando de este modo no preferidos.

20 La cantidad de unidad estructural de la fórmula anterior (1) (unidad estructural que presenta el enlace 1,2-glucol) introducida en el EVOH de la presente invención es de 1 a 10 % en moles. Cuando la cantidad de introducción es menor que 0,1 % en moles, el efecto de la presente invención no se exhibe de forma adecuada y por el contrario, cuando se supera 30 % en moles, las propiedades de barrera frente a gases tienen a verse rebajadas, resultando de este modo no preferidas. Además, cuando se ajusta la cantidad de la unidad estructural que presenta el enlace 1,2-glucol, también se puede ajustar por medio de mezcla de al menos dos tipos de EVOH en los que la cantidad de introducción de la unidad estructural que presenta el enlace 1,2-glucol varía. En este caso, la diferencia del contenido de etileno de EVOH es preferentemente menor que 2 % en moles. Además, entre ellos, no existe problema incluso si al menos uno de ellos no presenta unidad estructural que tenga un enlace 1,2-glucol.

25 Además, en la presente invención, preferentemente se usan 2 o más EVOH por medio de mezcla, ya que la cantidad de unidad estructural de fórmula (1) no se encuentra ajustada y se mejoran las propiedades de barrera frente a bases y la resistencia a la presión. El EVOH de mezcla no se encuentra particularmente limitado con tal de que difiera en cuanto al contenido de etileno, pero es preferible que la diferencia entre el contenido de etileno de EVOH (a) que presenta la máxima proporción de contenido y el contenido de etileno de EVOH (b) que presenta gran parte de la proporción de contenido en la posición secundaria sea de 2 a 20 % en moles (incluso de 3 a 15 % en moles y en particular de 4 a 13 % en moles). Cuando la diferencia de contenido de etileno es menor que 2 % en moles, no se obtiene el efecto de mezcla de los dos EVOH y por el contrario, cuando supera 20 % en moles, la transparencia es mala, resultando de este modo no preferida. No obstante, cuando existe EVOH que presenta la misma proporción en peso y diferente contenido de etileno, se escoge una combinación en la cual la diferencia del contenido de etileno sea máxima y es denominada como diferencia del contenido de etileno.

30 La proporción de mezcla de dos o más de los EVOH no se encuentra particularmente limitada, pero por ejemplo, cuando la mezcla de EVOH está formada por 2 tipos de EVOH (a) y EVOH (b), preferentemente la proporción en peso de EVOH (a)/EVOH (b) = de 99/1 a 55/45 (incluso de 99/1 a 60/40). Cuando supera 99/1 o cuando es menor que 55/45, no se obtiene el efecto de mezcla de los 2 tipos de EVOH. Además, la mezcla de EVOH es de 3 tipos de EVOH (a), EVOH (b) y EVOH (c) y cuando EVOH y cuando EVOH que presenta la proporción en peso más elevada es denominado EVOH (a), EVOH que presenta la segunda proporción en peso más grande es denominado EVOH (b) y EVOH que presenta la tercera proporción en peso más grande es denominado EVOH (c) (la proporción en peso de EVOH (b) y de EVOH (c) puede ser la misma), preferentemente la proporción en peso de EVOH (a)/EVOH (b) = de 99/1 a 55/45 (incluso de 99/1 a 60/40). Cuando se supera 99/1 o cuando es menor que 55/45, no se obtiene el efecto de mezcla de un número plural de EVOH. Como proporción en peso de la cantidad total de EVOH (a) y EVOH (b) y EVOH (c), se escoge EVOH (a) + EVOH (b) / EVOH (c) = de 99/1 a 67/33. Además, cuando EVOH (b) y EVOH (c) son la misma proporción en peso basado en EVOH total, se escoge una combinación en la que la diferencia del contenido de etileno entre EVOH (a) y EVOH (b) es la más grande.

35 Como composición de EVOH de la presente invención, todo el EVOH de la composición puede presentar la unidad estructural (1) y únicamente una parte de EVOH puede presentar la unidad estructural (1), pero es preferible que EVOH que presenta la segunda proporción en peso más grande contenga la unidad estructural (1) ya que las propiedades de barrera frente a gases se vuelven buenas.

El método de mezcla de los 2 tipos de EVOH no se encuentra particularmente limitado y ejemplos son un método para disolver los respectivos EVOH en un disolvente tal como agua-alcohol y dimetilsulfóxido y mezclarlos en estado

de disolución, un método de mezcla de copolímeros de etileno-acetato de vinilo antes de la hidrólisis de los respectivos EVOH en un estado en el que se disuelven en un disolvente de alcohol tal como metanol y de manera simultánea hidrolizar la mezcla, o un método de mezcla de los respectivos EVOH por medio de fusión, pero normalmente se adopta el método de mezcla en masa fundida.

5 Ejemplo del método de mezcla en masa fundida es un método para llevar a cabo usando dispositivos de amasado conocidos tales como dispositivo de agitación y amasado, un dispositivo de extrusión, un rodillo de mezcla, un dispositivo de mezcla de Banbury y un molino para plástico, pero normalmente resulta preferible usar, desde el punto de vista industrial, un dispositivo de extrusión uniaxial o biaxial. Además, es preferible proporcionar una dispositivo de succión de ventilación, un dispositivo de bomba de transmisión, un dispositivo de pantalla, si fuese necesario. En particular, se puede obtener la composición de EVOH que presenta una excelente calidad en la cual se reducen el colorado térmico y la descomposición térmica, proporcionando 1 o más orificios de ventilación en el dispositivo de extrusión y succionando a presión reducida con el fin de retirar humedad y sub-productos (productos degradados térmicamente que presentan un peso molecular reducido, y similares) y alimentar, de forma continua, gas inactivo tal como nitrógeno en una tolva con el fin de evitar la contaminación de oxígeno en el interior del dispositivo de extrusión.

Además, el método de alimentación de los respectivos EVOH no se encuentra particularmente limitado, e incluye (1) un método de mezcla preliminar (la mezcla de disolución anterior, mezcla antes de la hidrólisis y similar) antes de alimentar los respectivos EVOH en el dispositivo de extrusión, (2) un método de secado-mezcla de los respectivos EVOH y, de manera colectiva, alimentarlos al dispositivo de extrusión, (3) un método para alimentar uno o más de EVOH en el dispositivo de extrusión objeto de fusión y alimentar otro EVOH sólido en el mismo (método alimentación lateral de sólidos), (4) un método para alimentar uno o más de EVOH en el dispositivo de extrusión objeto de fusión y alimentar el otro EVOH en masa fundida en el mismo (método de alimentación lateral en masa fundida). Entre estos, desde el punto de vista de conveniencia del dispositivo, coste de los productos mezclados y similares, se usa de manera práctica el método (2) a escala industrial.

25 Se puede usar el EVOH de la presente invención para el moldeo en masa fundida como tal, pero puede formar compuestos lubricantes tales como amida alifática saturada (por ejemplo, estearamida y similares), amida de ácido graso insaturado (por ejemplo, oleamida y similar), amida de ácido bis graso (por ejemplo, etileno bis(estearamida) y similares), una sal de metal de ácido graso (por ejemplo, estearato de calcio, estearato de magnesio y similares) y una poliolefina de bajo peso molecular (por ejemplo, polietileno de bajo peso molecular con un peso molecular de aproximadamente 500 a 10.000 o polipropileno de bajo peso molecular); sales inorgánicas (por ejemplo, hidrotalcita); plastificantes (por ejemplo, alcoholes polivalentes alifáticos tales como etilenglicol, glicerina y hexano diol; absorbentes de oxígeno (por ejemplo, absorbentes de oxígeno inorgánico, polvos de hierro reducido, aquellos sobre los que se añaden una sustancia que absorbe agua, un electrolito, polvo de aluminio, sulfito de potasio, óxido de titanio con fotocatalizador; como absorbentes de oxígeno de compuesto orgánico, ácido ascórbico, su éster de ácido graso, una de sus sales de metal, fenoles polivalentes tales como hidroquinona, ácido gálico y resina de aldehído de fenol que contiene un grupo hidroxilo; los cuerpos unidos por coordinación de un compuesto que contiene nitrógeno con un metal de transición tal como bis-salicilaldehído-imino cobalto, tetraetilenpentamina cobalto, complejo de base de Schiff, porfirinas, complejo de poliamina macrocíclica y complejo de polietilenimino-cobalto, compuestos de terpeno, el producto de reacción de amino ácidos con una sustancia reductora que contiene un grupo hidroxilo y compuestos de trifenilmetilo; como absorbentes de oxígeno de polímero, los cuerpos unidos por coordinación de una resina que contiene nitrógeno con un metal de transición (por ejemplo, una combinación de MXD Nylon con cobalto), el producto de mezcla de una resina que contiene un hidrógeno terciario con un metal de transición (por ejemplo, una combinación de polipropileno con cobalto), el producto de mezcla de una resina que contiene enlace insaturado carbono-carbono con un metal de transición (por ejemplo, una combinación de polibutadieno con cobalto), una resina degradativa de foto-oxidación (ejemplo, policetona), polímero de antraquinona (ejemplo, polivinilantraquinona), aquellos en los cuales se añaden un foto-iniciador (por ejemplo, benzofenona), un agente de captura de peróxido (por ejemplo, un anti-oxidante disponible comercialmente) y un desodorante (por ejemplo, carbono activo); un estabilizador térmico; un foto-estabilizador; un anti-oxidante; un absorbente ultra-violeta; un agente colorante; un agente antiestático; un tensioactivo; un antibiótico; un agente anti-bloqueo; un agente de deslizamiento; una sustancia de relleno (por ejemplo, una sustancia de relleno inorgánica); otras resinas (por ejemplo, poliolefina, poliamida) dentro del intervalo en el cual los fines de la presente invención no se vean inhibidos.

Además, desde el punto de vista de mejorar la estabilidad térmica, es preferible que los ácidos tales como ácido acético y ácido fosfórico; las sales tales como metal alcalino, metal alcalino térreo y metal de transición; y ácido bórico y su sal en forma de compuesto de boro, se encuentren dentro del intervalo en el cual los fines de la presente invención no se vean inhibidos.

Preferentemente, la cantidad de adición de ácido acético es de 0,001 a 1 parte en peso (incluso, de 0,005 a 0,2 partes en peso y en particular de 0,010 a 0,1 partes en peso), basado en 100 partes en peso de EVOH. Cuando la adición es menor que 0,001 partes en peso, existe tendencia a no obtener el efecto de contención de manera adecuada y al contrario, cuando se supera 1 parte en peso, existen tendencia a que el producto moldeado se deteriore, resultando de esta forma no preferido.

Además, ejemplos de sal de metal son sales de metal tales como sodio, potasio, calcio, magnesio de ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido laúrico, ácido esteárico, ácido oléico 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 hidrógeno fosfórico. Además, preferentemente la cantidad de adición de sal de metal es de 0,0005 a 0,01 partes en peso (incluso, de 0,001 a 0,05 partes en peso y en particular de 0,002 a 0,03 partes en peso), convertido a metal, basado en 100 partes en peso de EVOH. Cuando la cantidad de adición es de menos que 0,0005 partes en peso, existe tendencia a no obtenerse de forma apropiada el efecto de contención y al contrario, cuando se supera 0,01 partes en peso, existe tendencia a que el aspecto del producto moldeado obtenido se vea deteriorado, resultando de este modo no preferido. Además, cuando se añaden 2 o más de las sales de metal alcalino y/o de las sales de metal alcalino térreo a EVOH, preferentemente la cantidad total se encuentra dentro del intervalo de la cantidad de adición anterior.

Ejemplos de sal de metal de ácido bórico son borato de calcio, borato de cinc (por ejemplo, tetraborato de cinc, metaborato de cinc), borato de aluminio y potasio, borato de amonio (por ejemplo, metaborato de amonio, tetraborato de amonio, pentaborato de amonio, octaborato de amonio), borato de cadmio (por ejemplo, ortoborato de cadmio, tetraborato de cadmio), borato de potasio (por ejemplo, metaborato de potasio, tetraborato de potasio, pentaborato de potasio, hexaborato de potasio, octaborato de potasio), borato de plata (por ejemplo, metaborato de plata, tetraborato de plata), borato de cobre (por ejemplo, borato de cobre (II), metaborato de cobre, tetraborato de cobre), borato de sodio (por ejemplo, metaborato de sodio, diborato de sodio, tetraborato de sodio, pentaborato de sodio, hexaborato de sodio, octaborato de sodio), borato de plomo (por ejemplo, metaborato de plomo, hexaborato de plomo), borato de níquel (por ejemplo, ortoborato de níquel, diborato de níquel, tetraborato de níquel, octaborato de níquel), borato de bario (por ejemplo, ortoborato de bario, metaborato de bario, diborato de bario, tetraborato de bario), borato de bismuto, borato de magnesio (por ejemplo, ortoborato de magnesio, diborato de magnesio, metaborato de magnesio, tetraborato de trimagnesio, tetraborato de pentamagnesio), borato de manganeso (por ejemplo, borato de manganeso (I), metaborato de manganeso, tetraborato de maganeso), borato de litio (metaborato de litio, tetraborato de litio, pentaborato de litio), de manera adicional, minerales de borato tales como borax, quemita, inionita, kotoita, suanita y szaibelita. Se prefieren borax, ácido bórico y borato de sodio (por ejemplo, metaborato de sodio, diborato de sodio, tetraborato de sodio, pentaborato de sodio, hexaborato de sodio, octaborato de sodio). Además, preferentemente la cantidad de adición de compuesto de boro es de 0,001 a 1 parte en peso (incluso de 0,002 a 0,2 partes en peso y en particular de 0,005 a 0,1 partes en peso), convertido a boro, basado en 100 partes en peso de EVOH en la composición. Cuando la cantidad de adición es menor que 0,001 parte en peso, existe tendencia a que el efecto de contención no se obtenga de manera apropiada y al contrario, cuando se supera 1 parte en peso, existe tendencia a que el aspecto del producto moldeado se vea deteriorado, resultando de este modo no preferido.

El método de adición de ácidos y sales de metal a EVOH no se encuentra particularmente limitado e incluye (1) un método para poner en contacto los precipitados porosos de EVOH con una proporción que contiene agua de 20 a 80 % en peso, con ácidos y la disolución acuosa de las sales de metal, permitiendo que contengan ácidos y sales de metal y secándolos; (2) un método que permite que la disolución homogénea (disolución de agua/alcohol y similares) de EVOH contenga ácidos y sales de metal, sometiendo posteriormente la mezcla a extrusión con una forma de hebra en el interior de una disolución de coagulación, cortando posteriormente la hebra obtenida con el fin de preparar pellas y secándolas; (3) un método para mezclar de forma colectiva el EVOH con ácidos y sales de metal y posteriormente amasando la mezcla en masa fundida con un dispositivo de extrusión y similares; (4) un método para neutralizar las álcalis (hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y similares) usadas en la etapa de hidrólisis con ácidos tales como ácido acético en la producción de 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 sub-productos, mediante el tratamiento de enjuague con agua, etc. Con el fin de obtener el efecto de la presente invención de manera más remarcada, se prefieren los métodos (1), (2) ó (4) que son superiores en la dispersión de los ácidos y de las sales de metal.

Posteriormente, se seca la composición de EVOH obtenida por medio de los métodos anteriores de (1), (2) ó (4). Como método de secado, se pueden adoptar varios métodos de secado. Por ejemplo, se mencionan el secado fluidizado por medio del cual se agita la composición de EVOH considerablemente de tipos pellas y se dispersa mecánicamente o se enrolla en caliente; y secado estático por medio del cual se seca la composición de EVOH considerablemente de tipo pella sin proporcionar acción dinámica tal como agitación y dispersión. Un dispositivo de secado para llevar a cabo el secado fluidizado incluye un dispositivo de secado de agitación con muesca columnar, un dispositivo de secado de tubo y columna, un dispositivo de secado rotatorio, un dispositivo de secado de lecho fluidizado, un dispositivo de secado de lecho fluidizado de vibración, un dispositivo de secado rotatorio cónico y similares. Además, el dispositivo de secado para llevar a cabo el secado estático incluye un dispositivo de secado de tipo caja por lotes como tipo de material estático, un dispositivo de secado de banda, un dispositivo de secado de túnel y un dispositivo de secado vertical como de tipo de transferencia de material, pero no está limitado a éstos. El secado fluidizado y el secado estático se pueden llevar a cabo en combinación.

Se usa aire o gas inactivo (nitrógeno, gas de helio, gas de argón y similares), como gas de calentamiento empleado en el proceso de secado. Preferentemente, la temperatura del gas de calentamiento es de 40 a 150 °C, desde el punto de vista de productividad y prevención de la descomposición térmica de EVOH. Preferentemente, el tiempo de

procesado de secado es de 15 minutos a 72 horas, normalmente depende del contenido de humedad y de la cantidad de procesado de la composición de EVOH, desde el punto de vista de productividad y prevención de la descomposición térmica de EVOH.

5 La composición de EVOH se seca bajo la condición anterior, aunque preferentemente el contenido de humedad de la composición de EVOH tras el tratamiento de secado es de 0,001 a 5 % en peso (incluso, de 0,01 a 2 % en peso y en particular de 0,1 a 1 % en peso). Cuando el contenido de humedad se encuentra por debajo de 0,001 % en peso, la aptitud de moldeo de larga duración tiende a verse rebajada y al contrario, cuando se supera 5 % en peso, existe tendencia a la generación de espuma en el moldeo por extrusión, resultando de este modo desfavorable.

10 De este modo, se obtiene EVOH de la presente invención, pero 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 similares) y el producto hidrolizado del monómero (3,4-diol-1-buteno, 4,5-diol-1-penteno, 4,5-diol-3-metil-1-penteno, 5,6-diol-1-hexeno y similares), dentro del intervalo en el que los fines de la presente invención no se vean inhibidos.

15 El EVOH de la presente invención resulta útil para un producto moldeado y en particular resulta útil para el molde en masa fundida. Se puede usar para la producción de una película de capa sencilla o multi-capas (capas laminadas) y una lámina, un recipiente, una botella, un tubo y similares. El ejemplo del método de laminado que se lamina con otro sustrato incluye un método de extrusión en masa fundida de otro sustrato objeto de laminado sobre la película, la lámina y similares de la composición de EVOH de la presente invención; al contrario, un método de extrusión en masa fundida de la resina objeto de laminado sobre el sustrato; un método de co-extrusión de la resina y otro sustrato; un método de secado-laminado de la resina (capa) y otro sustrato (capa) usando adhesivos conocidos tales como un compuesto de organotitanio, un compuesto de isocianato, un compuesto de poliéster y un compuesto de poliuretano. Con frecuencia, se escoge la temperatura de moldeo en masa fundida en la extrusión en masa fundida anterior en un intervalo de 100 a 300 °C.

25 Como otro sustrato, resulta útil una resina termoplástica y el ejemplo específico incluye poli(resinas de olefina) amplias tales como homo- o copolímeros de olefina tales como polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de ultra baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un ionómero, un copolímero de etileno-propileno (de bloques y aleatorio), un copolímero de etileno-ácido acrílico, un copolímero de etileno-acrilato, polipropileno, copolímero de propileno- α -olefina (α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono), polibuteno y polipenteno, polímeros modificados por medio de injertado de ácido carboxílico insaturado o su éster con estos homo- o copolímeros de olefina, una poli(resina de éster), una poli(resina de amida) (también incluye poliamida de copolimerización), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), una resina acrílica, poliestireno, una resina de éster vinílico, un poli(elastómero de éster), un poli(elastómero de uretano), polietileno clorado, polipropileno clorado, policetonas aromáticas o alifáticas, polialcoholes obtenidos por medio de reducción de éstos, de manera adicional, otros EVOH. Desde el punto de vista de practicabilidad tal como propiedades físicas (en particular resistencia) de los laminados, preferentemente se usan polipropileno, un copolímero de etileno-propileno (de bloques y aleatorio), poliestireno, poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(naftalato de etileno) (PEN).

40 Además, cuando se reviste otro sustrato mediante extrusión sobre los productos moldeados tales como películas y láminas de EVOH de la presente invención y las películas y las láminas del otro sustrato se laminan sobre productos moldeados de la presente invención usando un adhesivo, se pueden usar como sustrato otros sustratos arbitrarios (papel, papel metalizado, lámina o película plástica estirada uniaxial o biaxialmente y un artículo depositado, por ejemplo, con una sustancia inorgánica, tejido, tejido plano, algodón de meta y producto de madera) diferentes de la resina termoplástica anteriormente mencionada.

45 Como composición de capa de laminado obtenida por medio de EVOH de la presente invención y otro sustrato, si el artículo moldeado tiene forma de película, lámina o botella, cuando la capa de composición de EVOH de la presente invención se denomina a (a_1, a_2, \dots) y el otro sustrato, por ejemplo, una capa de resina termoplástica se denomina b (b_1, b_2, \dots) no solo es posible la estructura de capa doble de a/b sino que también son posibles 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 $b_2/b_1/a/b_1/a/b_1/b_2$. Además cuando una capa rectificadora que comprende una mezcla de al menos la composición de EVOH y la resina termoplástica se denomina como R, también resultan posibles 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 similares y también son posibles, para la forma de filamento, combinaciones arbitrarias tales como de tipo bimetal para a,b, un tipo de núcleo (a)-envoltura (b), un tipo de núcleo (b)-envoltura (a) o un tipo de envoltura y núcleo excéntrico. Además, en la composición de capa anterior, se puede obtener un laminado que presente una excelente propiedad de estirado proporcionando una capa de resina adhesiva entre las capas respectivas, siempre que sea necesario. Como resina adhesiva, se pueden usar varias resinas y existen diferencias dependiendo del tipo de resina de b, que no se puede mencionar de manera categórica. No obstante, se puede mencionar un polímero de olefina modificado que contiene grupos carboxilo obtenidos por medio de ácido carboxílico insaturado o su anhídrido mediante enlace químico con un polímero de olefina (poli(resina de olefina) amplia mencionada anteriormente) por medio de reacción de adición y reacción de injertado. De manera específica, preferentemente se puede mencionar la mezcla de uno o

dos o más polímeros escogidos entre polietileno modificado por injerto de anhídrido maleico, polipropileno modificado por injerto de anhídrido maleico, copolímero de etileno-propileno (de bloques o aleatorio) modificado con injerto de anhídrido maleico, copolímero de etileno-acrilato de etilo modificado con injerto de anhídrido maleico, y copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con injerto de anhídrido maleico. Preferentemente, la cantidad de ácido carboxílico insaturado o de su anhídrido presente en la resina termoplástica es de 0,001 a 3 % en peso, más preferentemente de 0,01 a 1 % en peso y en particular preferentemente de 0,03 a 0,5 % en peso. Cuando la cantidad modificada del producto modificado es pequeña, de manera ocasional la adhesividad resulta inadecuada, y al contrario, cuando es grande, tiene lugar la reacción de reticulación y de manera ocasional la aptitud de moldeo se ve deteriorada resultando de este modo desfavorable. La composición de EVOH de la presente invención, el otro EVOH, los componentes de caucho-elastómero tales como poliisobutileno y el caucho de etileno-propileno, la resina de la capa b y similares, se pueden mezclar con estas resinas adhesivas. En particular, de manera ocasional, se mejora la adhesividad por medio de mezcla de una poli(resina de olefina) diferente de la poli(resina de olefina) que es el componente principal de la resina adhesiva y resulta útil.

Los espesores de las respectivas capas del laminado obtenido a partir del EVOH de la presente invención y del otro substrato no se mencionan de manera categórica, dependiendo de la composición de la capa, del tipo de b, usos, modo del recipiente, propiedades físicas deseadas y similares, pero la capa a normalmente se escoge a partir de un intervalo de aproximadamente 2 a 500 μm (incluso, de 3 a 200 μm), la capa b se escoge a partir de un intervalo de aproximadamente 10 a 5.000 μm (incluso, de 30 a 1.000 μm) y normalmente la capa de resina adhesiva se escoge a partir de un intervalo de aproximadamente 1 a 400 μm (incluso, de 2 a 150 μm).

Además, la capa de resina de substrato puede contener, por ejemplo, un anti-oxidante, un agente antiestático, un lubricante, un material nuclear, un agente anti-bloqueo, un absorbente ultravioleta y una cera.

Cuando se moldea el laminado obtenido para dar lugar a un recipiente, se expresa el efecto de la presente invención, pero su método de moldeo incluye moldeo a vacío, moldeo neumático o moldeo neumático a vacío, y si es necesario, un método de moldeo para dar lugar a una forma de molde que usa un tapón (por ejemplo, un método directo, un método de drapeado, un método de deslizamiento de aire, un método de retroceso rápido y un método asistido con tapón). Se pueden establecer diferentes condiciones de moldeo tales como temperatura de moldeo, grado de vacío, presión de velocidad neumática o de velocidad de moldeo, dependiendo de la forma del tapón, forma del molde o de la calidad de la lámina de material. Se pueden obtener recipientes con muy buen aspecto, propiedad de barrera frente a gases y resistencia mediante el uso del EVOH de la presente invención, incluso si se somete a moldeo un recipiente de parte inferior profunda en el que la proporción de trefilado es de 2,5 o más. Además la proporción de trefilado mencionada en el presente documento viene indicada por un valor obtenido dividiendo la profundidad de trefilado entre el diámetro medio de la cara superior de la cubeta.

Además, la botella soplada y estirada en sentido biaxial de la presente invención comprende una capa intermedia que comprende el EVOH de la presente invención y ambas capas externas que comprenden una poli(resina de éster) termoplástica. La poli(resina de éster) no se encuentra particularmente limitada y por ejemplo, se menciona un polímero de condensación en el que ácido dicarboxílico o su éster alquílico y glucol son el componente principal y típicamente, se prefiere un polímero que tiene tereftalato de etileno como unidad principal de repetición. Además, los componentes de copolímero también pueden estar presentes dentro de un intervalo sin que se produzca daño importante sobre la procesabilidad y la resistencia. El componente de copolimerización incluye como componente ácido, ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido isoftálico, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido difenoxietano dicarboxílico, ácido 2,6-naftalen dicarboxílico y ácido 2,7-naftalen dicarboxílico y uno de sus derivados formadores de éster; ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido adipico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido succínico y sus derivados formadores de éster; ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido ciclohexanodicarboxílico y ácido hexahidrotereftálico y sus derivados formadores de éster; oxi ácidos tales como ácido p-oxibenzoico y ácido oxicáprico y sus derivados formadores de éster; de manera adicional, ácido trimellítico, ácido piromellítico y similares. Además, el componente de glucol incluye glucoles alifáticos tales como dietilenglicol, trimetilenglicol, tetrametilenglicol y neopentil glicol; glucoles alicíclicos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol; glucoles aromáticos tales como bisfenol A y aducto de óxido de alquileno de bisfenol A; polialquilenglicoles tales como polietilenglicol, polipropilenglicol y politetrametilenglicol; de manera adicional, glicerina, 1,3-propanodiol y pentaeritritol.

El contenido de la unidad de tereftalato de etileno en la resina de poliéster termoplástico es de 75 a 100 % en moles y preferentemente de aproximadamente 85 a 100 % en moles. Además, la viscosidad intrínseca preferida (la medición se lleva a cabo a una temperatura de 30 °C en un disolvente de mezcla de 50 % en peso/50 % en peso de fenol con respecto a tetracloroetano) es de 0,5 a 1,3 dl/g (incluso, de 0,65 a 1,2 dl/g).

Además, como resina de poliéster termoplástica, también se pueden usar aquellas en las que tereftalato de etileno es una unidad de repetición principal además de aquellas en las que tereftalato de etileno es una unidad de repetición principal. También puede estar presente un componente de copolimerización similar como tereftalato de etileno.

Preferentemente, el contenido de la unidad de tereftalato de etileno es de 75 a 100 % en moles y preferentemente

de aproximadamente 85 a 98 % en moles. Además, la viscosidad intrínseca preferida es de 0,4 a 1,2 dl (incluso, de 0,55 a 1,0 dl/g).

5 Además, también resulta preferido desde el punto de vista de mejorar la propiedad de barrera frente a gases, propiedad de apantallamiento ultravioleta y aptitud de moldeo en masa fundida que la poli(resina de éster) de tereftalato de etileno y la poli(resina de éster) de terenaftalato de etileno se mezclen para ser usadas. En ese caso, la proporción de mezcla es de 5 a 90 % en peso y además de 15 a 85 % en peso de poli(resina de tereftalato de etileno) y de 95 a 10 % en peso e incluso de 85 a 15 % en peso de poli(resina de terenaftalato de etileno).

10 Además, también se puede someter a formación de compuesto otra resina termoplástica y un aditivo dentro de un intervalo que no produzca daños en gran medida sobre las diferentes propiedades. La resina termoplástica incluye por ejemplo MXD-6-Nylon, policarbonato, poliariolato, polímero de cristal líquido.

El EVOH de la presente invención y la poli(resina de éster) se moldean para dar lugar a una botella y principalmente por medio de moldeo en masa fundida. El método de moldeo de la botella soplada y estirada en sentido biaxial se explica a continuación.

15 Cuando se produce la botella por soplado y estirado en sentido biaxial de la presente invención, no se encuentra particularmente limitada, sino que se menciona un método de moldeo por soplado y estirado en sentido biaxial de co-inyección como el método más preferido y el método se explica de manera más específica a continuación, pero no se encuentra limitado al mismo.

20 El método de moldeo por soplado y estirado en sentido biaxial de co-inyección es un método que comprende preparar una forma intermedia (el precursor del recipiente y también denominado preforma) que presenta una estructura de multi-capa, que comprende una capa de EVOH como capa intermedia y una poli(resina de éster) termoplástica en ambos lados de la capa que contiene EVOH, por medio de moldeo por co-inyección, calentamiento y estirado mecánico hasta la dirección vertical, al tiempo que se mantiene a temperatura constante en un molde de soplado, y hinchamiento en la dirección circunferencial de forma simultánea o sucesiva mediante soplado con aire presurizado.

25 La forma intermedia que presenta la estructura de multi-capa se obtiene inyectando, de forma simultánea o por etapas, el EVOH en masa fundida y la poli(resina de éster) termoplástica desde los respectivos cilindros de inyección a través de un sistema de colector de multi-capa en un molde sencillo, usando normalmente una máquina de inyección que presenta dos cilindros de inyección y el sistema de colector multi-capa.

30 Por ejemplo, se inyecta por adelantado la poli(resina de éster) termoplástica para ambas capas externas, posteriormente se inyecta el EVOH que es la capa intermedia, se inyecta una cantidad fija de EVOH, a continuación, se continua la inyección de la poli(resina de éster) termoplástica y de este modo se obtiene la forma intermedia con parte inferior que comprende una composición de 3 capas de la capa de poli(resina de éster) termoplástica/capa de EVOH/poli(resina de éster) termoplástica y en la que la capa de EVOH intermedia se encapsula perfectamente en las capas de poli(resina de éster) termoplásticas en ambos lados.

35 Como condición de moldeo por inyección de la forma intermedia, preferentemente la temperatura de moldeo por inyección de EVOH es de 150 a 300 °C (incluso de 160 a 270 °C y en particular de 170 a 230 °C). Cuando la temperatura es menor que 150 °C, la masa fundida de EVOH resulta inadecuada de forma ocasional, y al contrario, cuando se supera 300 °C, se deteriora el aspecto de la botella soplada y estirada en sentido biaxial por medio de la descomposición térmica de EVOH y el olor es considerable, resultando de este modo desfavorable.

40 Por otra parte, preferentemente la temperatura de moldeo por inyección de la poli(resina de éster) termoplástica es de 230 a 350 °C (incluso, de 250 a 330 °C y en particular de 270 a 310 °C). Cuando la temperatura es menor que 230 °C, la poli(resina de éster) termoplástica resulta inadecuada de forma ocasional, y por el contrario, cuando se supera 350 °C, el aspecto de la botella soplada y estirada en sentido biaxial se ve deteriorado por la descomposición térmica de la poli(resina de éster) termoplástica y el olor es considerable, resultando de este modo desfavorable.

45 Además, preferentemente la temperatura de la parte de colector de multi-capa en la cual se juntan EVOH y la poli(resina de éster) termoplástica es de 230 a 350 °C (incluso de 250 a 330 °C y en particular de 270 a 310 °C). Cuando la temperatura es menor que 230 °C, la masa fundida de la poli(resina de éster) termoplástica resulta inadecuada de forma ocasional, y por el contrario, cuando se supera 350 °C, el aspecto de la botella soplada y estirada en sentido biaxial se ve deteriorado por la descomposición térmica de EVOH y de la poli(resina de éster) termoplástica y el olor es considerable, resultando de este modo desfavorable.

50 Además, preferentemente la temperatura del molde en el que fluye EVOH y la poli(resina de éster) termoplástica es de 0 a 80 °C (incluso, de 5 a 60 °C y en particular de 10 a 30 °C). Cuando la temperatura es menor que 0 °C, pueden aparecer gotas de rocío de forma ocasional sobre el molde y el aspecto de la forma intermedia y de la botella obtenida por soplado y estirado en sentido biaxial se ven rebajados y por el contrario, cuando se supera 80 °C, la aptitud de moldeo por soplado de la forma intermedia obtenida se ve rebajada y, de manera ocasional, la transparencia de la botella obtenida por soplado y estirado se ve rebajada, resultando de este modo desfavorable.

De este modo, se obtiene la forma intermedia que presenta la estructura de multi-capa. A continuación, se obtiene la botella objetivo por soplado y estirado en sentido biaxial mediante calentamiento de la forma intermedia de nuevo o directamente como tal, por medio de estirado mecánico de la misma hasta la dirección vertical al tiempo que se mantiene a una temperatura constante en un molde de soplado y de manera simultánea o sucesiva se somete a soplado con aire a presión para producir el hinchamiento de la misma hasta la dirección circunferencial.

Un sistema de alimentación inmediata de la forma intermedia moldeada por inyección en la etapa de recalentamiento en un estado en el que se encuentre caliente y se lleve cabo el moldeo por soplado es un método de forma intermedia en caliente y un sistema de almacenamiento de la forma intermedia moldeada por inyección durante un tiempo fijo a temperatura ambiente y posteriormente alimentación de la misma a una etapa de recalentamiento para llevar a cabo el moldeo por soplado es un método de forma intermedia en frío. De acuerdo con la finalidad se adoptan ambos pero, en general, se prefiere el método de forma intermedia en frío ya que la productividad es mayor.

Cuando se calienta de nuevo la forma intermedia, el calentamiento se puede llevar a cabo usando elementos de calentamiento tales como un dispositivo de calentamiento de infrarrojos y un dispositivo de calentamiento de bloques. Preferentemente, la temperatura de la forma intermedia caliente es de 80 a 140 °C (incluso, de 85 a 130 °C y en particular de 90 a 120 °C). Cuando la temperatura es menor que 80 °C, la uniformidad del estirado resulta inapropiada y la forma y el espesor del recipiente de multi-capa obtenido resultan inhomogéneos de manera ocasional, y por el contrario, cuando se supera 140 °C, se acelera la cristalización de la poli(resina de éster) termoplástica y, de manera ocasional, el recipiente de multi-capa obtenido se vuelve más blanco, resultando de este modo desfavorable.

A continuación, se obtiene la botella objetivo por soplado y estirado en sentido biaxial por medio del estirado en sentido biaxial de la forma intermedia sometida de nuevo a calentamiento. En general, se obtiene la botella objetivo por soplado y estirado en sentido biaxial por medio de estirado mecánico durante aproximadamente de 1 a 7 veces con un tapón, una varilla y similar hasta la dirección vertical y posteriormente mediante estirado por medio de fuerza neumática durante aproximadamente 1 a 7 veces hasta la dirección horizontal. De manera simultánea, se puede llevar a cabo el estirado hasta la dirección vertical y el estirado hasta la dirección horizontal y también se puede llevar a cabo de manera sucesiva. Además, también se puede usar la fuerza neumática en combinación con el estirado hasta la dirección vertical.

Como composición de capa de la botella sometida a soplado y estirado biaxial de la presente invención, cuando la capa que contiene EVOH (en lo sucesivo, de manera ocasional denominada concretamente capa de EVOH) es referida como I y la capa de poli(resina de éster) termoplástica es referida como II, es posible no solo una estructura de tres capas II/I/II, sino también combinaciones arbitrarias de II/I/II/I, II/I/II/II, II/I/II/II/I y II/I/II/II/II y similares. Además también se puede proporcionar una capa rectificadora y la poli(resina de éster) termoplástica diferente de EVOH y la poli(resina de éster) termoplástica. La resina termoplástica no se encuentra particularmente limitada e incluye poli(resina de olefina) amplias tales como los homo- y copolímeros de olefina tales como polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de muy baja densidad (HDPE), un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), un ionómero, un copolímero de etileno-propileno (de bloques o aleatorio), un copolímero de etileno-ácido acrílico, un copolímero de etileno-acrilato, un copolímero de etileno-ácido metacrílico, un copolímero de etileno-metacrilato, polipropileno (PP), copolímero de propileno- α -olefina (α -olefina que presenta de 4 a 20 átomos de carbono), polibuteno, polipenteno y polimetil penteno, sus polímeros de mezcla, una poli(resina de éster), una poli(resina de amida), una poliamida de copolimerización, una poli(resina de estireno), una poli(resina de cloruro de vinilo), un poli(cloruro de vinilideno), una resina acrílica, una resina de éster vinílico, un poli(elastómero de éster), un poli(elastómero de uretano), polietileno clorado, polipropileno clorado, una policetona aromática o alifática y polialcoholes alifáticos.

Además, no se mencionan de manera categórica los espesores de las respectivas capas de la botella sometida a soplado y estirado biaxial dependiendo de la composición de la capa y de los usos, pero preferentemente la capa de EVOH es normalmente de 1 a 100 μm (incluso, de 5 a 50 μm) y preferentemente la capa de poli(resina de éster) termoplástica es de 20 a 3000 μm (incluso, de 50 a 1000 μm). Cuando la capa de EVOH es menor que 1 μm , de manera ocasional la propiedad de barrera frente a gases resulta insuficiente y de manera ocasional el control del espesor resulta inestable y por el contrario, cuando se supera 100 μm , resulta no preferido debido a que, de manera ocasional, la resistencia al impacto es inferior y no resulta económico. Cuando la capa de poli(resina de éster) termoplástica es menor que 20 μm , de manera ocasional, la firmeza de resistencia a la presión resulta insuficiente y por el contrario, cuando se supera 3000 μm , resulta no preferido debido a que el peso se ve aumentado y no resulta económico.

En la botella sometida a soplado y estirado biaxial de la presente invención, se pueden someter a formación de compuesto un plastificante, un lubricante, un estabilizador térmico, un fotoestabilizador, un absorbente ultravioleta, un anti-oxidante, un agente colorante, un agente antiestático, un tensioactivo, antibióticos, y una sustancia de relleno inorgánica, para las resinas de las respectivas capas diferentes de EVOH y la poli(resina de éster) termoplástica, y se puede someter a formación de compuesto otra resina, dentro de un intervalo que no se desvíe de la finalidad de la presente invención. En particular, como inhibidor de generación de gel, también se pueden añadir estabilizadores

térmicos tales como un compuesto de hidrotalcita, un fenol con impedimento y una amina con impedimento, así como la sal de metal de ácido carboxílico alifático superior.

Además, también se puede someter a formación de compuesto un absorbente de oxígeno, para las resinas de las capas respectivas diferentes de EVOH y la poli(resina de éster) termoplástica y resulta preferido ya que se mejoran la propiedad de apantallamiento de oxígeno desde el exterior de la botella sometida a soplado y estirado biaxial y así como la propiedad de retirada de oxígeno residual en el interior. Como absorbentes de oxígeno los absorbentes de oxígeno inorgánicos incluyen polvos de hierro reducido, aquellos sobre los que se añade una sustancia absorbidora de agua, un electrolito y similares, polvo de aluminio, sulfito de potasio, fotocatalizador de óxido de titanio y similares; los absorbentes de oxígeno de compuesto orgánico incluyen ácido ascórbico, su éster de ácido graso, una de sus sales de metal, fenoles polivalentes tales como hidroquinona, ácido gálico y una resina de aldehído y fenol que contiene un grupo hidroxilo; los cuerpos enlazados por coordinación de un compuesto que contiene nitrógeno con un metal de transición tal como bis-salicilaldehído-imino cobalto, tetraetilenpentamino cobalto, complejo de cobalto-base de schiff, porfirinas, poli(complejo de amina) macrocíclico y complejo de polietilenimina-cobalto, compuestos de terpeno, el producto de reacción de amino ácidos con una sustancia reductora que contiene un grupo hidroxilo y compuestos de trifenilmetilo; como absorbentes de oxígeno poliméricos, los cuerpos enlazados por coordinación de una resina que contiene nitrógeno con un metal de transición (por ejemplo, una combinación de Nylon MXD con cobalto), el producto de mezcla de una resina terciaria que contiene hidrógeno con un metal de transición (por ejemplo, una combinación de polipropileno con cobalto, el producto de mezcla de una resina que contiene un enlace insaturado carbono-carbono con un metal de transición (por ejemplo, una combinación de polibutadieno con cobalto), resina degradativa de foto-oxidación (ejemplo, policetona) y polímero de antraquinona (ejemplo, polivinilantraquinona). Además, preferentemente, se añaden un fotoiniciador (benzofenona y similares), un agente de captura de peróxido (un anti-oxidante disponible comercialmente y similares) y un desodorante (carbono activo y similares) a estas composiciones.

La botella sometida a soplado y estirado biaxial de la presente invención resulta útil en recipientes para agentes de maduración tales como salsa de soja, ketchup, mayonesa y guarnición; alimentos fermentados tales como pasta de soja y vinagre, aceite y alimentos grasos tales como aceite para ensalada; sakes tales como sake refinado, cerveza, sake dulce, gūisqui, bebidas destiladas y vino; bebidas frías tales como bebidas carbonatadas, zumos, bebidas deportivas, leche, bebidas de café, té parcialmente fermentado, té negro y agua mineral; productos para aseo; productos farmacéuticos; detergentes; productos cosméticos; productos químicos industriales; pesticidas y similares además de los alimentos generales, pero resulta útil en particular para los usos destinados a recipientes para bebidas tales como cerveza, vino, bebidas carbonatadas, zumos, té, leche y café; agentes de maduración tales como salsas y guarniciones.

El recipiente de combustible de la presente invención comprende EVOH de la presente invención. El proceso para preparar el recipiente de combustible de la presente invención no se encuentra particularmente limitado, pero incluye un método de moldeo a vacío de una lámina de multi-capa obtenida por medio de co-extrusión de EVOH y una resina termoplástica; un método de moldeo a vacío de una lámina de laminado obtenida por medio de co-extrusión y laminado de EVOH/la resina termoplástica sobre una película de resina termoplástica; un método de moldeo a vacío de una lámina de multi-capa obtenida por medio de laminado en seco de la película de EVOH y una película de resina termoplástica que usa un adhesivo; y similares, además del método para proporcionar un EVOH de la presente invención y la resina termoplástica a una máquina de moldeo por inyección, una máquina de moldeo por soplado directo (de tipo continuo, de tipo acumulador), una máquina de molde por inyección con soplado para obtener de forma directa el recipiente de combustible de la presente invención. Preferentemente, se adoptan los métodos de moldeo por soplado tales como soplado directo o soplado por inyección. Por ejemplo, el recipiente para combustible de la presente invención se obtiene intercalando una forma intermedia obtenida por medio de co-extrusión de la composición de EVOH y la resina termoplástica con un molde y soplando aire para llevar a cabo el moldeo por soplado.

Por ejemplo, cuando se prepara la capa de resina termoplástica como ambas capas externas y la capa de EVOH es referida como a y la capa de resina termoplástica es referida como b, el recipiente para combustible de la presente invención puede adoptar no solo la estructura de capa de b/a/b sino también la estructura b/a/b/a/b y similares. Además, cuando la capa rectificadora comprende una mezcla (producto de fragmento regenerado) de al menos EVOH y la resina termoplástica es denominada como R, y también son posibles b/R/a/b, b/R/a/R/b, b/a/R/a/b, b/R/a/R/a/R/b y similares. Preferentemente, se adoptan las estructuras de capa b/a/b, b/R/a/b y b/R/a/R/b y la mezcla usada para la capa rectificadora y la resina de adhesivo descrita posteriormente también se puede someter a formación de compuesto para la estructura de la capa b si fuese necesario. Además, en estos laminados, se usa una resina de adhesivo en las capas intermedias respectivas si es necesario. En particular, es preferible que la composición de laminado comprenda una b/R/capa de resina de adhesivo/a/capa de resina de adhesivo/b ya que la propiedad de barrera frente a gases del combustible, la resistencia del recipiente para combustible y la eficacia económica en la producción del recipiente para combustible resultan superiores.

Como resina de adhesivo, se pueden mencionar un polímero de olefina modificada que contienen grupos carboxilo obtenidos por medio de unión química de ácido carboxílico insaturado o su anhídrido con un polímero de olefina mediante reacción de adición y reacción de injertado. De manera específica, preferentemente se pueden mencionar

- la mezcla de uno o dos o más polímeros escogidos entre polietileno modificado por injerto de anhídrido maleico, polipropileno modificado por injerto de anhídrido maleico, copolímero de etileno-propileno (de bloques o aleatorio) modificado con injerto de anhídrido maleico, copolímero de etileno-acrilato de etilo modificado con injerto de anhídrido maleico, y copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con injerto de anhídrido maleico.
- 5 Preferentemente, la cantidad de ácido carboxílico insaturado o de su anhídrido presente en la olefina es de 0,001 a 3 % en peso (incluso de 0,01 a 1 % en peso y en particular de 0,03 a 0,5 % en peso). Cuando la cantidad modificada del polímero de olefina modificada es pequeña, de manera ocasional la adhesividad de las capas intermedias, la aptitud de moldeo y la resistencia al impacto resultan inadecuadas, y al contrario, cuando es grande, tiene lugar la reacción de reticulación y no resulta preferido ya que de manera ocasional la aptitud de moldeo se ve deteriorada.
- 10 La composición de EVOH de la presente invención, el otro EVOH, los componentes de caucho-elastómero tales como poliisobutileno y el caucho de etileno-propileno, además de la otra resina termoplástica se pueden mezclar con estos polímeros de olefina modificada. En particular, de manera ocasional, se mejora la adhesividad por medio de mezcla de un polímero de olefina diferente a partir del polímero de olefina que es el componente principal del polímero de olefina modificada y resulta útil.
- 15 De manera categórica, no se mencionan los espesores de las respectivas capas o dependiendo de los usos, modo del recipiente, propiedades físicas requeridas y similares, pero por ejemplo, cuando se usa para el depósito de combustible de un automóvil, el valor de a es de 30 a 500 μm (incluso, de 50 a 400 μm y en particular de 80 a 300 μm), el valor de b es de aproximadamente 100 a 10000 μm (incluso, de 200 a 5000 μm y en particular de 300 a 3000 μm), la capa rectificada es de 100 a 10000 μm (incluso, de 200 a 5000 μm y en particular de 300 a 3000 μm), la capa de resina adhesiva es de aproximadamente 30 a 500 μm (incluso, de 50 a 400 μm y en particular de 80 a 300 μm) y el espesor total del recipiente de combustible es de aproximadamente 300 a 10000 μm (incluso, de 1000 a 8000 μm y en particular de 2000 a 6000 μm). En particular, es preferible que el valor de a (la capa de composición d EVOH) se sitúe de 20 a 60 % (incluso de 25 a 55 % y en particular de 30 a 45 %) desde el interior hacia el exterior de la dirección de espesor del recipiente de combustible ya que la propiedad de barrera del combustible, la resistencia a la rotura y la deformación estática, la adhesividad entre las capas durante un período de tiempo largo y similares resultan más superiores. Además, preferentemente, el espesor de la capa que contiene EVOH es de 1 a 20 % del espesor total de la capa. Cuando el espesor es menor que 1 %, la propiedad de barrera de combustible es insuficiente y cuando supera 20 %, no es preferible ya que la resistencia del recipiente para combustible tiende a verse rebajada.
- 25 El recipiente para combustible de la presente invención es extremadamente superior en cuanto a propiedad de barrera y estabilidad de la calidad del combustible, en particular para el combustible que forma un compuesto con una especie que contiene un átomo de oxígeno y que resulta útil en forma de diferentes recipientes tales como recipientes para combustible que se montan sobre el depósito para combustible de gasolina de un automóvil, autobiciclo, barco, aeroplano, generador de energía e instrumento para la industria y para la agricultura; recipientes móviles para el suministro de combustible; además de, botellas, depósitos y tambores para el transporte, conservación y almacenamiento. El combustible incluye gasolina, en particular, gasolina en la que se preparan compuestos de especies que contienen elementos de oxígeno tales como alcohol metílico, alcohol etílico, éter metil terc-butílico (MTBE), de manera adicional, aceites pesados, aceites ligeros, queroseno u otro combustible.
- 30 Además, la película de retracción de multi-capas de la presente invención comprende la capa que contiene EVOH de la presente invención y otra capa de sustrato que se somete a laminado en un lado y en ambos lados de la capa. La película de retracción de multi-capas se produce por medio de estirado del laminado (por medio de calentamiento). El método de producción no se encuentra particularmente limitado, pero el ejemplo incluye un método de extrusión en masa fundida y laminado de otro sustrato sobre la película y la lámina de EVOH; al contrario, un método de extrusión en masa fundida y laminado de la resina sobre otro sustrato; un método de co-extrusión de la resina y otro sustrato; un método de laminado en seco de la resina (capa) y otro sustrato (capa) que usa adhesivos conocidos tales como un compuesto de organotitanio, un compuesto de isocianato, un compuesto de poliéster y un compuesto de poliuretano; y similares. Entre estos, se prefiere el método de co-extrusión debido a que la propiedad de estirado y la propiedad de retracción son buenas como laminado.
- 35 Como método de co-extrusión, de manera específica, se pueden adoptar métodos conocidos tales como el método de troquel de multi-colector, un método de bloques de alimentación, un método de troquel de multi-rendija y un método de adhesión externa con troquel. Como forma de pastilla, se puede usar una pastilla de con forma de T y una pastilla redondeada y la temperatura de moldeo en masa fundida en la extrusión en masa fundida es preferentemente de 150 a 300 °C.
- 40 Como otro sustrato, la resina termoplástica es útil y un ejemplo específico incluye poli(resinas de olefina) amplias tales como homo- o copolímeros de olefina tales como polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de muy baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, copolímero de etileno-acetato de vinilo, un ionómero, un copolímero de etileno-propileno (de bloques o aleatorio), un copolímero de etileno-ácido acrílico, un copolímero de etileno-acrilato, copolímero de polipropileno- α -olefina (α -olefina que presenta de 4 a 20 átomos de carbono), polibuteno y polipenteno; o polímeros modificados por medio de injertado de ácido carboxílico insaturado o su éster con estos homo- o copolímeros de olefina, una poli(resina de éster), una poli(resina de amida) (que también incluye una poliamida de copolimerización), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de
- 45
- 50
- 55
- 60

vinilo), una resina acrílica, poliestireno, resina de éster de vinilo, un poli(elastómero de éster), un poli(elastómero de uretano), polietileno clorado, polipropileno clorado, policetona aromática o alifática, polialcoholes obtenidos por medio de reducción de estos, de manera adicional, otro EVOH, etc. Desde el punto de vista de las propiedades físicas de los laminados (en particular, resistencia), se usan preferentemente poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, un copolímero de etileno-propileno (de bloques y aleatorio) y un copolímero de etileno-acetato de vinilo; poliamida; poliestireno; poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(naftalato de etileno) (PEN).

Además, cuando se reviste otro sustrato por medio de extrusión sobre productos moldeados tales como películas o láminas de la película de retracción de multi-capa de la presente invención y las películas y las láminas de otro sustrato se someten a laminado usando un adhesivo, se pueden usar, como otro sustrato, los sustratos arbitrarios (papel, papel metalizado, película plástica estirada uniaxial o biaxialmente o lámina y el producto depositado con la sustancia inorgánica, material textil, tejido no plano, algodón de metal, producto de madera) diferentes de la resina termoplástica mencionada a continuación.

Como composición de capa de la película de retracción de multi-capa de la presente invención, cuando la capa de composición de EVOH de la presente invención se denomina a (a_1, a_2, \dots) y el otro sustrato, por ejemplo, una capa que contiene resina termoplástica se denomina b (b_1, b_2, \dots) no solo es posible la estructura de capa doble de a/b sino que también son posibles 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 $b_2/b_1/a/b_1/a/b_1/b_2$ para las películas y la forma de la lámina. Además cuando una capa rectificadora que comprende una mezcla de al menos la composición de EVOH y la resina termoplástica se denomina como R, también resultan posibles b/R/a, b/R/a/b, b/R/a/R/b, b/a/R/a/b, b/R/a/R/a/R/b. También son posibles, para la forma de filamento, combinaciones arbitrarias tales como de tipo bimetálico para a, b, un tipo de núcleo (a)-envoltura (b), un tipo de núcleo (b)-envoltura (a) o un tipo de envoltura y núcleo excéntrico. Además, en la composición de capa anterior, se puede obtener un laminado superior en cuanto a propiedad de estirado proporcionando una capa de resina adhesiva entre las capas respectivas, siempre que sea necesario. Como resina adhesiva, se pueden usar varias resinas y existen diferencias dependiendo del tipo de resina de b, que no se puede mencionar de manera categórica. No obstante, se puede mencionar un polímero de olefina modificado que contiene grupos carboxilo obtenidos por medio de ácido carboxílico insaturado o su anhídrido mediante enlace químico con un polímero de olefina (poli(resina de olefina) amplia mencionada anteriormente) por medio de reacción de adición y reacción de injertado. De manera específica, preferentemente se puede mencionar la mezcla de uno o dos o más polímeros escogidos entre polietileno modificado por injerto de anhídrido maleico, polipropileno modificado por injerto de anhídrido maleico, copolímero de etileno-propileno (de bloques o aleatorio) modificado con injerto de anhídrido maleico, copolímero de etileno-acrilato de etilo modificado con injerto de anhídrido maleico, y copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con injerto de anhídrido maleico. Preferentemente, la cantidad de ácido carboxílico insaturado o de su anhídrido presente en la resina termoplástica es de 0,001 a 3 % en peso, más preferentemente de 0,01 a 1 % en peso y en particular preferentemente de 0,03 a 0,5 % en peso. Cuando la cantidad modificada del producto modificado es pequeña, de manera ocasional la adhesividad resulta inadecuada, y al contrario, cuando es grande, tiene lugar la reacción de reticulación y resulta no preferido ya que de manera ocasional la aptitud de moldeo se ve deteriorada. La composición de EVOH de la presente invención, el otro EVOH, los componentes de caucho-elastómero tales como poliisobutileno y el caucho de etileno-propileno, la resina de la capa b y similares, se pueden mezclar con estas resinas adhesivas. En particular, de manera ocasional, se mejora la adhesividad por medio de mezcla de una poli(resina de olefina) diferente de la poli(resina de olefina) que es el componente principal de la resina adhesiva y resulta útil.

Los espesores de las respectivas capas de laminado usados para producir la película de retracción de multi-capa de la presente invención no se mencionan de manera categórica, dependiendo de la composición de la capa, del tipo de b, usos, modo del recipiente, propiedades físicas deseadas, pero la capa a normalmente se escoge a partir de un intervalo de aproximadamente 2 a 500 μm (incluso, de 3 a 200 μm), la capa b se escoge a partir de un intervalo de aproximadamente 10 a 5.000 μm (incluso, de 30 a 1.000 μm) y normalmente la capa de resina adhesiva se escoge a partir de un intervalo de aproximadamente 1 a 400 μm (incluso, de 2 a 150 μm).

Además, la capa de resina de sustrato puede contener, por ejemplo, un anti-oxidante, un agente antiestático, un lubricante, un material nuclear, un agente anti-bloqueo, un absorbente ultravioleta y una cera.

Normalmente el tratamiento de estirado (calentamiento) se lleva a cabo para conferir la propiedad de retracción al laminado anterior (película de multi-capa). El tratamiento de estirado (calentamiento) significa la operación por medio de la cual la película o el laminado se someten a laminado calentados de manera uniforme se someten a moldeo para dar lugar a una forma de tubo y de película por medio de una boquilla, un tapón, fuerza de vacío, fuerza neumática, soplado similares. El estirado puede ser un estirado uniaxial o biaxial y se obtiene una película de estirado de multi-capa que presenta buenas propiedades físicas, no genera orificios de perforación, fisuras, irregularidades de estirado y espesor irregular y que resulta superior en cuanto a propiedad de barrera frente a gases, llevando a cabo el estirado con un aumento tan grande como sea posible (verticalmente y/o horizontalmente aproximadamente de 1,5 a 9 veces).

Como método de estirado, se puede adoptar un método de moldeo que presente un elevado aumento de estirado

- entre un método de estirado con rodillo, un método de estirado con dispositivo de estirado, un método de estirado tubular, un método de soplado y estirado, un moldeo neumático a vacío y similares. En el caso de estirado biaxial, se puede adoptar bien un sistema de estirado biaxial simultáneo o bien un sistema de estirado biaxial sucesivo. Se escoge la temperatura de estirado a partir de un intervalo de aproximadamente 40 a 140 °C y preferentemente de 60 a 100 °C. Cuando la temperatura de estirado es menor que 40 °C, la propiedad de estirado es mala y cuando supera 140 °C la retracción térmica resulta inadecuada. Es preferible reticular la capa de resina termoplástica, en particular, la capa de poli(resina de olefina), antes del estirado, irradiando el laminado de toda la prenda con radiación, haz de electrones, rayos ultravioletas y similares, ya que tiene lugar una mejora de la propiedad de estirado de toda la prenda y de la resistencia mecánica del producto.
- 10 Cuando se usa la película de retracción de multi-capa de la presente invención para usos de envasado de retracción tales como carne sin procesar, carne procesada, queso y similares, la carne sin procesar, carne procesada, el queso y similares se almacenan en la bolsa que comprende la película, posteriormente se retira al aire de la bolsa a presión reducida, se cierra la abertura de la bolsa, se lleva a cabo el tratamiento térmico de 50 a 130 °C y preferentemente de 70 a 120 °C durante 2 a 300 segundos, se someta la película a retracción térmica y se lleva a cabo el envasado por adhesión sobre los productos del contenido. Se puede obtener un producto envasado de aspecto superior por medio del procedimiento de operación. Se sustituye el interior del envase con dióxido de carbono, gas de nitrógeno y similar para permitir el envasado. Además, preferentemente, también se puede usar la película de retracción de multi-capa de la presente invención para el denominado envasado de retracción por estirado por medio del cual se envase un producto montado sobre una bandeja usando retracción térmica.
- 15
- 20 Por otra parte, cuando se usa la película de retracción de multi-capa de la presente invención para un uso de envasado de piel superficial, se introduce una película de multi-capa no estirada (laminado) en una máquina de envasado de piel superficial, se estira la película a una temperatura de 60 a 200 °C y de manera ocasional se moldea térmicamente por medio de un molde, posteriormente se cubre inmediatamente sobre una película de sustrato, lámina y bandeja sobre la cual se coloca el contenido del producto, se cierran herméticamente los alrededores, se vuelve a llevar a presión atmosférica para producir la retracción, de manera que tiene lugar el contacto estrecho entre el producto del contenido y la película que le rodea. Se puede obtener un producto de envase superior en cuanto a aspecto por medio del procedimiento de operación. En el envasado de piel superficial, también es preferible reticular la capa de resina termoplástica, en particular, la capa de poli(resina de olefina), por medio de irradiación con radiación, haz de electrones, rayos ultravioletas sobre la película de multi-capa de toda la prenda ya que es posible mejorar la propiedad de estirado de toda la prenda y la resistencia mecánica del producto.
- 25
- 30 La película de retracción de multi-capa de la presente invención es muy útil para usos de envasado de retracción o para el uso de envasado de piel superficial de carne sin procesar, carne procesada, queso como se ha descrito anteriormente, pero de manera adicional, resulta útil en diferentes usos de envasado de barrera frente a gases de productos farmacéuticos, productos químicos industriales, pesticidas, componentes electrónicos y componentes mecánicos.
- 35

En lo sucesivo, se describe la presente invención con detalle en base a los Ejemplos. En los Ejemplos, "%" representa estándares en peso a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplo 1

- 40 Se introdujeron 500 kg de acetato de vinilo, 100 kg de metanol, 500 ppm (basado en acetato de vinilo) de peróxido de acetilo, 20 ppm (basado en acetato de vinilo) de ácido cítrico y 14 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno en un reactor de polimerización de 1 m³ que presentaba un serpentín de refrigeración, se sustituyó el sistema una vez con gas de nitrógeno, se sustituyó con etileno y se presurizó el etileno hasta 35 kg/cm². Al tiempo que se agitaba, se aumentó la temperatura hasta 67 °C y se llevó a cabo la polimerización durante 6 horas hasta que la tasa de polimerización fue de 50 % al tiempo que se añadía la cantidad total de 4,5 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno a 15 g/min. Posteriormente, se detuvo la reacción de polimerización para obtener copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de etileno de 29 % en moles.
- 45

- Se alimentó la disolución de metanol del copolímero de etileno-acetato de vinilo a una velocidad de 10 kg/h desde la parte superior de una torre de auto-etapa (torre de hidrólisis) y se alimentó, de forma simultánea, una disolución de metanol que contenía 0,012 equivalentes de hidróxido de sodio basado en el grupo de ácido acético residual del copolímero, desde la parte superior de la torre. Por otra parte, se introdujo metanol a 15 kg/h desde la parte superior de la torre. La temperatura de la torre fue de 100 a 110 °C y la presión de la torre fue de 3 kg/cm²G. Se extrajo la disolución de metanol (30 % de EVOH y 70 % de metanol) de EVOH que contenía una unidad estructural que presentaba un enlace 1,2-glucol a partir de 30 minutos desde el comienzo de la introducción. El grado de hidrólisis del componente de acetato de vinilo de EVOH fue de 99,5 % en moles.
- 50

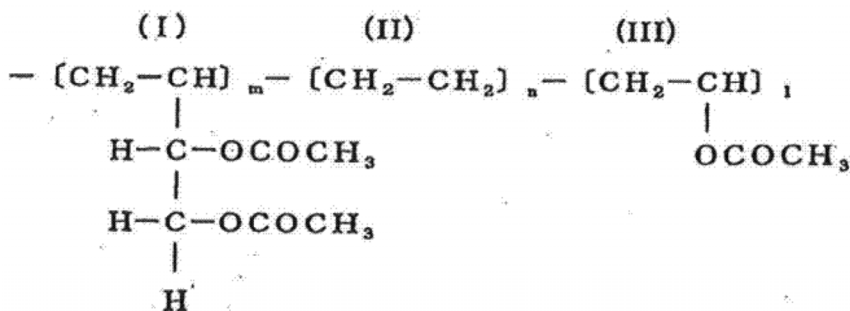
- 55 Posteriormente, se alimentó la disolución de metanol del EVOH obtenido a 10 kg/h desde la parte superior de una torre de preparación de metanol/disolución acuosa, se introdujeron vapor de metanol a 120 °C y vapor de agua a 4 kg/h y 2,5 kg/h respectivamente desde la parte inferior de la torre, se destiló metanol a 8 kg/h desde la parte superior de la torre, y se introdujeron de forma simultánea 6 equivalentes de acetato de metilo basado en la cantidad de hidróxido de sodio usado en la hidrólisis, desde la parte media de la torre, con una temperatura interna de la torre de

95 a 110 °C, para obtener la disolución de agua/alcohol de EVOH (una concentración de resina de 35 %) desde la parte inferior de la torre.

5 Se sometió a extrusión la disolución de agua/alcohol de EVOH obtenida para dar lugar a una forma de hebra a partir de una boquilla con un diámetro de 4 mm, en un recipiente de disolución de coagulación mantenido a 5 °C que comprendía 5 % de metanol y 95 % de agua, y se cortó la forma de hebra con un dispositivo de corte tras completar la coagulación con el fin de obtener pellas porosas de EVOH con un diámetro de 3,8 mm, una longitud de 4 mm y un contenido de humedad de 45 %.

10 Una vez que las pellas porosas se habían enjuagado con agua de forma que el agua representó 100 partes basadas en 100 partes de pellas porosas, se introdujeron en la disolución mixta que contenía 0,032 % de ácido bórico y 0,007 % de ácido hidrógeno fosfórico de calcio y se agitó la mezcla a 30 °C durante 5 horas. Se secaron las pellas porosas durante 12 horas haciendo pasar gas de nitrógeno con un contenido de humedad de 0,6 % y a una temperatura de 70 °C en un dispositivo de secado de caja de aireación de tipo por lotes, se redujo el contenido de humedad hasta 30 % y posteriormente se secaron las pellas durante 12 horas con gas de nitrógeno con un contenido de humedad de 0,5 % y una temperatura de 120 °C usando un dispositivo de secado de lecho fluidizado de torre de tipo por lotes para obtener pellas con la composición de EVOH objetivo. Las pellas contenían ácido bórico y ácido hidrógeno fosfórico de calcio en 0,015 partes (convertido en boro) y 0,005 partes (convertido en radical de fosfato) respectivamente, basado en 100 partes de EVOH. Además, el MFR de EVOH fue de 3,5 g/10 minutos (medido a 210 °C y 2160 g).

20 Además, se calculó la cantidad de introducción de la unidad estructural (1) en el EVOH anterior midiendo el copolímero de etileno-acetato de vinilo antes de la hidrólisis con RMN-¹H (sustancia de estándar interno: tetrametilsilano y disolvente: DMSO-d₆). El copolímero de etileno-acetato de vinilo antes de la hidrólisis presentó la siguiente estructura la cantidad de introducción calculada a partir del resultado de medición fue de 2,5 % en moles (en referencia a la Figura 1). Además, se usó "AVANCE DPX400" fabricado por Bruker Japan Co., Ltd., para la medición de RMN.



25 Resultado de la medición

De 1,0 a 1,8 ppm: protón de metileno (valor de integración de la Fig. 1)

De 1,87 a 2,0 ppm: protón de metileno

30 De 3,95 a 4,3 ppm: Protón en el lado de metileno de la estructura (I) + protón de 3,4-diacetoxi-1-buteno sin reaccionar (valor de integración de b de la Fig. 1)

De 4,6 a 5,1 ppm: protón de metino + protón en el lado de metino de la estructura (I) (valor de integración c de la Fig. 1)

De 5,2 a 5,9 ppm: Protón de 3,4-diacetoxi-1-buteno sin reaccionar (valor de integración de al Fig. 1).

Método de cálculo

35 Debido a existen 4 protones a 5,2 a 5,9 ppm, el valor de integración de un protón es de d/4. Debido a que el valor de integración b es un valor de integración en el que se incluyen los protones de diol y un monómeros, el valor de integración (A) de un protón de diol es $A = (b-d/2)/2$. Debido a que el valor de integración c es un valor de integración en el se incluyen los protones del lado de acetato de vinilo y del lado de diol, el valor de integración (B) de un protón de acetato de vinilo es $B = 1 - (b-d/2)/2$. Debido a que el valor de integración a es un valor de integración en el cual se incluyen etileno y metileno, el valor de integración (C) de un protón de etileno y metileno 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 $100 \times \{A/(A + B + C)\} = 100 \times (2 \times b - d)/(a + 2)$.

Además, la Figura 2 muestra el resultado en el que se llevó a cabo la medición de RMN-¹H de manera similar que

con respecto a EVOH después de la hidrólisis. Debido a que el pico que corresponde a protón de metilo en 1,87 a 2,06 ppm disminuye en gran medida, es evidente que también se produjo la hidrólisis de 3,4-diacetoxi-1-buteno copolimerizado y se formó la estructura de 1,2-glucol.

5 Se alimentaron las pellas (composición de EVOH) obtenidas en la descripción anterior en un dispositivo de extrusión de multi-capa equipado con un troquel de multi capa con forma de T que presentaba 3 tipos y 5 capas de bloque de alimentación para obtener una lámina multi-capa que presentaba la composición de capa (espesor; 450/90/120/90/450 μm) de poliestireno ("DIALEX HT516", fabricado por A&M Styrene Co., Ltd.), capa/resina adhesiva ("MODIC AP F502", fabricada por Mitsubishi Chemical Corp.), capa/capa de EVOH/capa de resina adhesiva (la misma que la izquierda)/capa de poliestireno (la misma que la izquierda). A continuación, se llevó a cabo el procesado por moldeo térmico con estirado de una cubeta (una cara superior de 60 mm de ϕ , una cara inferior de 55 mm de ϕ , una profundidad de 150 mm y una proporción de trefilado de aproximadamente 2,5) a una temperatura de dispositivo de calentamiento de 500 °C durante un tiempo de calentamiento de 28 segundos con una máquina de moldeo neumático a vacío de tipo asistida con tapón (fabricada con Asano Laboratories Co., Ltd.) para preparar un recipiente de multi-capa y se evaluaron el aspecto, las propiedades de barrera y la resistencia por medio del siguiente método.

Aspecto

Se observa visualmente la cubeta obtenida y se evaluó de la siguiente forma:

○... No se observan estrías ni turbidez en la cara lateral del recipiente y se estira de manera uniforme

△... Se observa turbidez en la cara lateral del recipiente y el estirado no es uniforme

20 □... Se observan estrías en la cara lateral del recipiente y se generan fisuras en la capa de EVOH.

Propiedad de barrera frente a gases

Se mide la tasa de transmisión de oxígeno (cc/día) por recipiente en condiciones de temperatura de 23 °C, humedad dentro del recipiente de 100 % de HR, humedad fuera del recipiente de 50 % y 100 % de oxígeno usando una sistema de medición de la tasa de transmisión de oxígeno ("OXTRAN10/50" fabricado por MOCON Inc.).

25 Resistencia

El recipiente descansa sobre una mesa horizontal, se coloca una placa sobre la parte superior del recipiente, se aplica gradualmente una carga sobre la placa con un sistema de ensayo de compresión y se mide la carga (carga de pandeo) por medio de la cual el recipiente se deforma en gran medida. El valor de medición es el valor medio de 5 muestras.

30 **Ejemplo 2**

Se obtuvo EVOH que presentaba la cantidad de introducción de una unidad estructural que presentaba un enlace 1,2-glucol en una cadena lateral de 3,0 % en moles, de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se llevó a cabo al polimerización a tiempo que se añadía 210 ppm (basado en acetato de vinilo) de t-butilperoxi neodecanoato durante 5 horas en lugar de peróxido de acetilo y al tiempo que se añadía la cantidad total de 8 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno a 26 g/minuto. Posteriormente, se llevó a cabo el tratamiento de forma similar para obtener una composición de EVOH y se llevó a cabo la evaluación. Además, el MFR de la composición de EVOH fue de 3,7 g/10 minutos.

Ejemplo 3

40 Se obtuvo EVOH que presentaba la cantidad de introducción de una unidad estructural que presentaba un enlace 1,2-glucol en una cadena lateral de 4,5 % en moles, de la misma forma que en el Ejemplo 2, exceptuando que se añadió la cantidad total de 19 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno a una velocidad de adición de 63 g/minuto. Posteriormente, se llevó a cabo el tratamiento de forma similar para obtener una composición de EVOH y se llevó a cabo la evaluación. Además, el MFR de la composición de EVOH fue de 4,0 g/10 minutos.

Ejemplo 4

45 Por medio del mismo método que en el Ejemplo 1, se estableció la carga inicial en 400 kg de acetato de vinilo, 120 kg de metanol, 150 ppm (basado en acetato de vinilo) de peróxido de acetilo, 20 ppm (basado en acetato de vinilo) de ácido cítrico y 15 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno, se ajustó la presión de etileno en 30 kg/cm² y se llevó a cabo la polimerización al tiempo que se añadía la cantidad total de 5,0 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno a 15 g/minuto, para obtener un polímero de etileno-acetato de vinilo que presenta un contenido de etileno de 26 % en moles. Se hidrolizó esto de la misma forma que en el Ejemplo 1 para obtener EVOH que presentaba un grado de hidrólisis de 99,5 % en moles. Además, se obtuvieron las pellas porosas de EVOH por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Tras

5 enjuagar las pellas con agua, se agitaron en una disolución mixta acuosa que contenía 0,032 % de ácido bórico y 0,007 % de ácido dihidrógeno fosfórico de calcio y se secó la mezcla para obtener las pellas de la composición de EVOH en las que la cantidad de introducción de la unidad estructural que presentaba un enlace de 1,2-glucol en la cadena lateral fue de 2,5 % en moles, MFR fue de 3,2 g/10 minutos, el contenido de ácido bórico fue de 0,013 partes (convertido en boro) y el contenido de hidrógeno fosfato de calcio fue de 0,006 partes (convertido en radical de fosfato). Se evaluó la composición de EVOH de la misma forma que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5

10 Se obtuvo EVOH (A1), en el que el contenido de etileno fue de 38 % en moles y la cantidad de introducción de la unidad estructural que presentaba un enlace 1,2-glucol en la cadena lateral fue de 2,5 % en moles, de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se fijó la cantidad de metanol en la carga inicial en 35 kg y se fijó la presión de etileno en 45 kg/cm². Se llevó a cabo la evaluación de forma similar. Además, el valor de MFR fue de 4,0 g/10 minutos. Se llevó a cabo el tratamiento de forma que la composición de EVOH presentó ácido bórico e hidrógeno fosfato de calcio en 0,015 partes (convertido en boro) y 0,005 partes (convertido en radical de fosfato), respectivamente.

15 Ejemplo 6

20 Se obtuvo EVOH (A2), en el que el contenido de etileno fue de 38 % en moles y la cantidad de introducción de la unidad estructural que presentaba un enlace 1,2-glucol en la cadena lateral fue de 2,0 % en moles, de la misma forma que en el Ejemplo 5, exceptuando que se usó una mezcla (70:20:10) de 3,4-diacetoxi-1-buteno, 3-acetoxi-4-ol-1-buteno y 1,4-diacetoxi-1-buteno en lugar de 3,4-diacetoxi-1-buteno. Se llevó a cabo la evaluación de forma similar. Además, el valor de MFR de la composición de EVOH fue de 3,7 g/10 minutos. Se llevó a cabo el tratamiento de forma que la composición de EVOH presentó ácido bórico e hidrógeno fosfato de calcio en 0,015 partes (convertido en boro) y 0,005 partes (convertido en radical de fosfato), respectivamente.

Ejemplo 7

25 Por medio del mismo método del Ejemplo 1, se fijó la carga inicial en 500 kg de acetato de vinilo, 20 kg de metanol, 500 ppm (basado en acetato de vinilo) de peróxido de acetilo, 20 ppm (basado en acetato de vinilo) de ácido cítrico y 30 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno, se fijó la presión de etileno en 60 kg/cm² y se llevó a cabo la polimerización al tiempo que se añadía la cantidad total de 10,0 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno a 15 g/min, para obtener un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de etileno de 48 % en moles. Esto se hidrolizó de la misma forma que en el Ejemplo 1 para obtener EVOH con un grado de hidrólisis de 99,5 % en moles. Además, se obtuvieron las pellas porosas de EVOH por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Tras enjuagar las pellas con agua, se agitaron en una disolución mixta acuosa que contenía 0,032 % de ácido bórico y 0,007 % de ácido dihidrógeno fosfórico de calcio y se secó la mezcla para obtener las pellas de la composición de EVOH en las que la cantidad de introducción de la unidad estructural que presentaba un enlace de 1,2-glucol en la cadena lateral fue de 2,5 % en moles, MFR fue de 3,8 g/10 minutos, el contenido de ácido bórico fue de 0,015 partes (convertido en boro) y el contenido de hidrógeno fosfato de calcio fue de 0,005 partes (convertido en radical de fosfato). Se evaluó la composición de EVOH de la misma forma que en el Ejemplo 1.

Ejemplo de Referencia 8

40 Por medio del mismo método del Ejemplo 1, se fijó la carga inicial en 400 kg de acetato de vinilo, 120 kg de metanol, 155 ppm (basado en acetato de vinilo) de peróxido de acetilo, 20 ppm (basado en acetato de vinilo) de ácido cítrico y 45 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno, se fijó la presión de etileno en 30 kg/cm² y se llevó a cabo la polimerización al tiempo que se añadía la cantidad total de 15,0 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno a 45 g/min, para obtener un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de etileno de 29 % en moles. Esto se hidrolizó de la misma forma que en el Ejemplo 1 para obtener EVOH con un grado de hidrólisis de 99,5 % en moles. Además, se obtuvieron las pellas porosas de EVOH por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Tras enjuagar las pellas con agua, se agitaron en una disolución mixta acuosa que contenía 0,030 % de ácido bórico y 0,010 % de ácido dihidrógeno fosfórico de calcio y se secó la mezcla para obtener las pellas de la composición de EVOH en las que la cantidad de introducción de la unidad estructural que presentaba un enlace de 1,2-glucol en la cadena lateral fue de 10,1 % en moles, MFR fue de 4,2 g/10 minutos, el contenido de ácido bórico fue de 0,014 partes (convertido en boro) y el contenido de hidrógeno fosfato de calcio fue de 0,007 partes (convertido en radical de fosfato). Además, se amasaron en masa las pellas y EVOH que no presentaba enlace 1,2-glucol en la cadena lateral en la que el contenido de etileno fue de 29 % en moles y MFR fue de 3,2 g/10 minutos, con una proporción en peso de 1/4 para obtener la composición de EVOH y se sometió a evaluación de forma similar. La cantidad media de introducción de la unidad estructural que presentaba el enlace 1,2-glicol fue de 2,0 % en moles en ese momento.

Ejemplo 9

55 Por medio del mismo método del Ejemplo 1, se fijó la carga inicial en 500 kg de acetato de vinilo, 80 kg de metanol, 155 ppm (basado en acetato de vinilo) de peróxido de acetilo, 20 ppm (basado en acetato de vinilo) de ácido cítrico y 45 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno, se fijó la presión de etileno en 30 kg/cm² y se llevó a cabo la polimerización al

tiempo que se añadía la cantidad total de 5,0 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno a 15 g/min, para obtener un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de etileno de 29 % en moles. Esto se hidrolizó de la misma forma que en el Ejemplo 1 para obtener EVOH con un grado de hidrólisis de 99,5 % en moles. Además, se obtuvieron las pellas porosas de EVOH por medio del mismo método que en el Ejemplo 1. Tras enjuagar las pellas con agua, se agitaron en una disolución mixta acuosa que no contenía ácido bórico y que contenía 0,010 % de ácido dihidrógeno fosfórico de calcio y se secó la mezcla para obtener las pellas de la composición de EVOH en las que la cantidad de introducción de la unidad estructural que presentaba un enlace de 1,2-glucol en la cadena lateral fue de 2,5 % en moles, MFR fue de 3,5 g/10 minutos, el contenido de ácido fosfórico fue de 0,007 partes (convertido en radical de fosfato). Se evaluó la composición de EVOH de la misma forma que en el Ejemplo 1.

10 Ejemplo 10

Se llevó a cabo la polimerización en la misma condición que en el Ejemplo 5 para obtener un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de etileno de 38 % en moles. Se alimentó la disolución de metanol de copolímero de etileno-acetato de vinilo a una velocidad de 7 kg/h desde la parte superior de la torre de un torre de auto-etapa (torre de hidrólisis) y se alimentó, de forma simultánea, una disolución de metanol que contenía 0,008 equivalentes de hidróxido de sodio para el grupo de ácido acético residual en el copolímero, desde la parte superior de la torre. Por otra parte, se alimentó el metanol a 15 kg/h desde la parte inferior de la torre. La temperatura en la torre fue de 100 a 110 °C y la presión de la torre fue de 3 kg/cm²G. Se extrajo la disolución de metanol (30 % de EVOH y 70 % de metanol) de EVOH que contenía una unidad estructural que presentaba un enlace 1,2-glucol a partir de 30 minutos desde el comienzo de la introducción. El grado de hidrólisis del componente de acetato de vinilo de EVOH fue de 98,0 % en moles. Posteriormente, se llevó a cabo la operación de la misma forma que en el Ejemplo 1 para obtener pellas de la composición de EVOH en las que la cantidad de introducción de la unidad estructural que presentaba enlace 1,2-glucol fue de 2,5 % en moles, el valor de MFR fue de 3,7 g/10 minutos, el contenido de ácido bórico fue de 0,015 partes (convertido en boro) y el contenido de ácido fosfórico fue de 0,007 partes (convertido en radical fosfato). Se confirmó que todo el grupo acetilo residual de la parte no hidrolizada estaba basado en monómero de acetato de vinilo y que no existía el basado en 3,4-diacetoxi-1-buteno. Se evaluó la composición de EVOH de la misma forma que en el Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo 1

Se obtuvo una composición de EVOH que no presentaba enlace 1,2-glucol en la que el contenido de etileno fue de 29 % en moles, el valor de MFR fue de 3,7 g/10 minutos, el contenido de ácido bórico fue de 0,015 partes (convertido en boro) y el contenido de dihidrógeno fosfato de calcio fue de 0,005 partes (convertido en radical de fosfato), sin adición de 3,4-diacetoxi-1-buteno en el Ejemplo 1 y se llevó a cabo la evaluación de forma similar.

La Tabla 1 muestra de forma colectiva los resultados de evaluación de los Ejemplos 1 a 10 y del Ejemplo Comparativo 1.

Tabla 1

	Aspecto	Propiedad de barrera frente a gases*	Resistencia (kg)
Ejemplo 1	○	0,062	22
Ejemplo 2	○	0,089	20
Ejemplo 3	○	0,180	19
Ejemplo 4	○	0,040	20
Ejemplo 5	○	0,113	22
Ejemplo 6	○	0,110	21
Ejemplo 7	○	0,312	26
Ejemplo 8	○	0,071	20
Ejemplo 9	○	0,060	20
Ejemplo 10	○	0,254	26
Ej. Comp. 1	Δ	**	2

35 *: cc/cubeta · día

** : Debido a que el valor superó el límite superior, la medición fue imposible.

Ejemplo de Polimerización 1

Se obtuvo la composición de EVOH (A3) por medio del método siguiente.

5 Se obtuvo la composición de EVOH en la que el contenido de etileno fue de 38 % en moles, el grado de hidrólisis fue de 99,5 % en moles, el contenido de dihidrógeno fosfato de calcio fue de 0,005 partes (convertido en radical de fosfato), la cantidad de introducción de la unidad estructural que presentaba enlace de 1,2-glucol en la cadena lateral fue de 2,5 % en moles y el valor de MFR fue de 5,2 g/10 minutos, de la misma forma que en el Ejemplo 5, exceptuando que se fijó la cantidad de introducción de metanol en 20 kg, se añadieron 210 ppm (basado en acetato de vinilo) de t-butilperoxi neodecanoato durante 5 horas en lugar de peróxido de acetilo, se llevó a cabo la polimerización al tiempo que se añadía una cantidad total de 4,5 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno a 15 g/minuto y no se añadió ácido bórico.

10 Además, por separado, se obtuvieron las composiciones de EVOH mencionadas anteriormente que no contenían la unidad estructural que presentan enlace 1,2-glucol.

15 Composición de EVOH (B1): el contenido de etileno fue de 38 % en moles, el grado de hidrólisis fue de 99,5 % en moles, el contenido de ácido bórico fue de 0,015 partes en peso (convertido en boro), el contenido de dihidrógeno fosfato de calcio fue de 0,005 partes en peso (convertido en radical de fosfato) y el valor de MFR fue de 3,2 g/10 minutos.

20 Composición de EVOH (B2): el contenido de etileno fue de 32 % en moles, el grado de hidrólisis fue de 99,5 % en moles, el contenido de ácido bórico fue de 0,015 partes en peso (convertido en boro), el contenido de dihidrógeno fosfato de calcio fue de 0,005 partes en peso (convertido en radical de fosfato) y el valor de MFR fue de 3,2 g/10 minutos.

25 Composición de EVOH (B3): el contenido de etileno fue de 44 % en moles, el grado de hidrólisis fue de 97,0 % en moles, el contenido de ácido bórico fue de 0,012 partes en peso (convertido en boro), el contenido de dihidrógeno fosfato de calcio fue de 0,005 partes en peso (convertido en radical de fosfato) y el valor de MFR fue de 3,2 g/10 minutos.

Ejemplo 11

30 Se preparó una forma intermedia de multi-capa con las 2 especies y 3 capas de la capa de poli(resina de éster) termoplástica/capa de EVOH/ capa de poli(resina de éster) termoplástica (espesor de la composición: [interior] 2,1/0,15/2,1 (mm) [exterior], diámetro externo: 22 mm, y altura: 110 mm) por medio de moldeo por co-inyección con una máquina de moldeo por inyección (fabricada por ARBURG GmbH.) que presenta un sistema de colector de multi-capa (fabricado por KORTEC Inc.), usando pellas de la composición de EVOH (A1) obtenidas en el Ejemplo 5 y una poli(resina de éster) termoplástica (poli(tereftalato de etileno; "BK2180" fabricado por Japan Unipet Co., Ltd.). Posteriormente, se almacenó la forma intermedia obtenida a temperatura ambiente durante un día, se calentó de manera preliminar la forma intermedia de multi-capa con un dispositivo de calentamiento de rayos infrarrojos al tiempo que se hacía rotar y de manera sucesiva, se llevó a cabo el moldeo por soplado y estirado biaxial sucesivo hasta la dirección vertical y la dirección horizontal, usando una máquina de moldeo por soplado y estirado biaxial (fabricada por Groupe SIDEL), para obtener una botella multicapa con un volumen interno de 500 cc (diámetro externo de la parte de cuerpo: 65 mm y altura: 250 mm).

Otras condiciones de moldeo principales fueron las siguientes.

35 Temperatura de plastificado de EVOH: de 190 a 200 °C.

40 Temperatura de plastificado de la poli(resina de éster) termoplástica: de 275 a 280 °C.

Temperatura de la parte de sistema de colector de multi-capa: 275 °C.

Temperatura de enfriamiento del molde: 10 °C.

Presión de inyección de EVOH: 87,5 Mpa.

Presión de inyección de la poli(resina de éster) termoplástica: 60 Mpa.

45 Temperatura de calentamiento de la forma intermedia de multi-capa: 110 °C.

Presión de aire de soplado: 3,8 Mpa.

La composición de espesor obtenida de las capas en la parte del cuerpo de la botella multi-capa fue poli(resina de éster) termoplástica [interior]/EVOH/ poli(resina de éster) [exterior] = 150/15/200 (µm).

Se llevó a cabo la evaluación siguiente para la botella obtenida.

Resistencia de deslaminado por impacto

5 Se llenó la botella con agua (aproximadamente 500 cc), se selló la parte de la boca con una tapa y, al tiempo que se dejó caer repetidas diez veces sobre un suelo fabricado de acero mientras se mantenía la parte de cuerpo en posición horizontal, se observó visualmente la condición de deslaminado y se evaluó como se muestra a continuación.

... No se confirmó nada de deslaminado

... Se confirmó ligeramente el deslaminado

... Se confirmó un poco de deslaminado

... Se confirmó un deslaminado importante

10 Transparencia

Se colocó un papel con dos líneas de anchura de 0,8 mm e intervalos de 0,5 mm, 1,0 mm, 1,5 mm, 2,0 mm y 2,5 mm bajo una botella y al observar la parte inferior desde la parte de la boca, se confirmó claramente el intervalo mínimo a través del cual se observaron las dos líneas y se evaluó como transparencia.

Transmisión de oxígeno

15 Se midió la tasa de transmisión de oxígeno (cc/día) por botella en condiciones de temperatura de 23°, humedad en el interior de la botella de 100 % HR y humedad fuera de la botella de 50 %, usando un sistema de medición de la tasa de transmisión de oxígeno ("OXTRAN2/20" fabricado por MOCON Inc.).

Resistencia a la presión

20 Se llevó a cabo el ensayo instantáneo de resistencia a la presión para 10 botellas usando un sistema de ensayo de resistencia de la presión (KT-500 fabricado por EVIC Inc.) y se calculó el valor medio de firmeza de resistencia a la presión para evaluar la resistencia a la presión.

Uniformidad de resistencia a la presión

25 Se calculó la desviación estándar con respecto a la firmeza de resistencia a la presión obtenida a partir del ensayo instantáneo de resistencia a la presión llevado para 10 botellas, y se evaluó la uniformidad de resistencia a la presión.

Ejemplo 12

Se preparó una botella de la misma forma que en el Ejemplo 11 exceptuando que se usó la composición de EVOH (A3) obtenida en el Ejemplo de Polimerización 1 en lugar de la composición de EVOH (A1) y se llevó a cabo le evaluación de forma similar.

30 **Ejemplo 13**

Se preparó una botella de la misma forma que en el Ejemplo 11 exceptuando que se usó la composición de EVOH (A2) obtenida en el Ejemplo 6 en lugar de la composición de EVOH (A1) y se llevó a cabo le evaluación de forma similar.

Ejemplo 14

35 Se preparó una botella de la misma forma que en el Ejemplo 11 exceptuando que se usó la composición de EVOH (A1) obtenida por medio de mezcla en masa fundida de la composición de EVOH (A1) y la composición de EVOH (B2), a una proporción en peso de 30/70, en lugar de la composición de EVOH (A1) y se llevó a cabo le evaluación de forma similar.

Ejemplo Comparativo 2

40 Se preparó la botella de la misma forma que en el Ejemplo 11 exceptuando que se usó la composición de EVOH (B1) en lugar de la composición de EVOH (A1) y se llevó a cabo la evaluación de forma similar.

Ejemplo Comparativo 3

45 Se preparó una botella de la misma forma que en el Ejemplo 11 exceptuando que se usó la composición de EVOH (A1) obtenida por medio de amasado en masa fundida de la composición de EVOH (B1) y la composición de EVOH (B3), a una proporción en peso de 70/30, en lugar de la composición de EVOH (A1) y se llevó a cabo le evaluación de forma similar.

Ejemplo Comparativo 4

5 Se preparó la botella de la misma forma que en el Ejemplo 11 exceptuando que se usó la composición de EVOH obtenida por medio de amasado en masa fundida de la composición de EVOH (B1) y una poli(resina de amida) "GRILON CF6S" fabricada por EMS Chemie Japan Co.), un copolímero de nailon 6/12, una densidad de 1,05 g/cm³, un punto de fusión de 133 °C y un MFR de 18 g/10 minutos (210 °C, una carga de 2160 g)], con una proporción en peso de 90/10, en lugar de la composición de EVOH (A1) y se llevó a cabo la evaluación de forma similar.

La Tabla 2 muestra de manera colectiva los resultados de la evaluación de los Ejemplos 11 a 14 y de los Ejemplos Comparativos 2 a 4.

Tabla 2

Resistencia al impacto					
	Propiedad de deslaminado	Transparencia	Tasa de transmisión de oxígeno	Resistencia a la presión	Uniformidad de resistencia a la presión
Ej. 11	⊙	< 0,5mm	0,025 cc/día	39 kg/cm ²	1,2
Ej. 12	⊙	< 0,5mm	0,025 cc/día	32 kg/cm ²	1,7
Ej. 13	⊙	1,0 mm	0,024 cc/día	33 kg/cm ²	1,5
Ej. 14	⊙	1,0 mm	0,014 cc/día	37 kg/cm ²	1,8
Ej. Comp. 2	□	> 2,5 mm	0,029 cc/día	21 kg/cm ²	2,6
Ej. Comp. 3	⊙	> 2,5 mm	0,027 cc/día	22 kg/cm ²	2,3
Ej. Comp. 4	⊙	> 2,5 mm	0,025 cc/día	22 kg/cm ²	2,3

10

Ejemplo de Polimerización 2

Se obtuvo la composición de EVOH (A4) por medio del siguiente método.

15 Se introdujeron 500 kg de acetato de vinilo, 100 kg de metanol, 500 ppm (basado en acetato de vinilo) de peróxido de acetilo, 20 ppm (basado en acetato de vinilo) de ácido cítrico y 14 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno en un reactor de polimerización de 1 m³ que presentaba un serpentín de refrigeración, se substituyó el sistema una vez con gas de nitrógeno, se substituyó con etileno y se presurizó el etileno hasta 35 kg/cm² para agitar. Se aumentó la temperatura hasta 67 °C y se llevó a cabo la polimerización durante 6 horas hasta que la tasa de polimerización fue de 50 % al tiempo que se añadía la cantidad total de 4,5 kg de 3,4-diacetoxi-1-buteno a 15 g/min. Posteriormente, se detuvo la reacción de polimerización para obtener copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido de etileno de 29 % en moles.

20

25 Se alimentó la disolución de metanol del copolímero de etileno-acetato de vinilo a una velocidad de 10 kg/h desde la parte superior de una torre de auto-etapa (torre de hidrólisis) y se alimentó, de forma simultánea, una disolución de metanol que contenía 0,012 equivalentes de hidróxido de sodio basado en el grupo de ácido acético residual del copolímero, desde la parte superior de la torre. Por otra parte, se introdujo metanol a 15 kg/h desde la parte inferior de la torre. La temperatura dentro de la torre fue de 100 a 110 °C y la presión de la torre fue de 3 kg/cm²G. Se extrajo la disolución de metanol (30 % de EVOH y 70 % de metanol) de EVOH que contenía una unidad estructural que presentaba un enlace 1,2-gluco a partir de 30 minutos desde el comienzo de la introducción. El grado de hidrólisis del componente de acetato de vinilo de EVOH fue de 99,5 % en moles.

25

30 Posteriormente, se alimentó la disolución de metanol del EVOH obtenido a 10 kg/h desde la parte superior de una torre de preparación de metanol/disolución acuosa, se introdujeron vapor de metanol a 120 °C y vapor de agua a 4 kg/h y 2,5 kg/h respectivamente desde la parte inferior de la torre, se destiló metanol a 8 kg/h desde la parte superior de la torre, y se introdujeron de forma simultánea 6 equivalentes de acetato de metilo basado en la cantidad de hidróxido de sodio usado en la hidrólisis, desde la parte media de la torre, con una temperatura interna de la torre de 95 a 110 °C, para obtener la disolución de agua/alcohol de EVOH (una concentración de resina de 35 %) desde la parte inferior de la torre.

30

35

Se sometió a extrusión la disolución de agua/alcohol de EVOH obtenida para dar lugar a una forma de hebra a partir de una boquilla con un diámetro de orificio de 4 mm, en un recipiente de disolución de coagulación mantenido a 5 °C

que comprendía 5 % de metanol y 95 % de agua, y se cortó el producto con forma de hebra con un dispositivo de corte tras completar la coagulación con el fin de obtener pellas porosas de EVOH con un diámetro de 3,8 mm, una longitud de 4 mm y un contenido de humedad de 45 %.

5 Una vez que las pellas porosas se habían enjuagado con agua de forma que el agua representó 100 partes basadas en 100 partes de pellas porosas, se introdujeron en la disolución mixta que contenía 0,032 % de ácido bórico y 0,007 % de ácido hidrógeno fosfórico de calcio y se agitó la mezcla a 30 °C durante 5 horas. Se secaron las pellas porosas durante 12 horas haciendo pasar gas de nitrógeno con un contenido de humedad de 0,6 % y a una temperatura de 70 °C en un dispositivo de secado de caja de aireación de tipo por lotes, se redujo el contenido de humedad hasta 30 % y posteriormente se secaron las pellas durante 12 horas con gas de nitrógeno con un contenido de humedad de 0,5 % y una temperatura de 120 °C usando un dispositivo de secado de lecho fluidizado de torre de tipo por lotes para obtener pellas con la composición de EVOH objetivo. Las pellas contenían ácido bórico y ácido hidrógeno fosfórico de calcio en 0,015 partes (convertido en boro) y 0,005 partes (convertido en radical de fosfato) respectivamente, basado en 100 partes de EVOH.

15 Además, el MFR de la composición de EVOH fue de 4,0 g/10 minutos (medido a 210 °C y 2160 g) y la cantidad de introducción de enlace de 1,2-glucol fue de 2,5 % en moles.

Ejemplo de Polimerización 3

Se obtuvo la composición de EVOH (A5) por medio del siguiente método.

20 Se obtuvo la composición de EVOH (A5), en la cual la cantidad de introducción del enlace de 1,2-glucol fue de 2,0 % en moles, el contenido de etileno fue de 29 % en moles, el contenido de ácido bórico fue de 0,015 partes (convertido en boro), el contenido de dihidrógeno fosfato de calcio fue de 0,005 partes (convertido en radical de fosfato) y el valor de MFR fue de 3,4 g/10 minutos, de la misma forma que en el Ejemplo de Polimerización 2 exceptuando que se usó una mezcla (70:20:10) de 3,4-diacetoxi-1-buteno, 3-acetoxi-4-ol-1-buteno y 1,4-diacetoxi-1-buteno en lugar de 3,4-diacetoxi-1-buteno.

Ejemplos de Polimerización 4

25 Se obtuvo la composición de EVOH (A6) por medio del método siguiente.

30 Se obtuvo la composición de EVOH (A6), en la cual la cantidad de introducción del enlace de 1,2-glucol fue de 4,5 % en moles, el contenido de etileno fue de 29 % en moles, el contenido de ácido bórico fue de 0,015 partes (convertido en boro), el contenido de dihidrógeno fosfato de calcio fue de 0,005 partes (convertido en radical de fosfato) y el valor de MFR fue de 4,0 g/10 minutos, de la misma forma que en el Ejemplo de Polimerización 2 exceptuando que se fijó la velocidad de adición gota a gota de 3,4-diacetoxi-1-buteno en 63 g/minuto y de añadieron 19 g en total.

35 Por separado, se preparó la composición de EVOH (B4) que no presentaba enlace de 1,2-glucol y el contenido de etileno fue de 29 % en moles, el grado de hidrólisis fue de 99,5 % en moles, el valor de MFR fue de 3,5 g/10 minutos (210 °C, una carga de 2160 g), el contenido de ácido bórico fue de 0,015 partes (convertido en boro) y el contenido de hidrogeno fosfato de calcio fue de 0,005 partes (convertido en radical de fosfato).

Ejemplo 15

40 Se introdujeron la composición de EVOH (A4) obtenida en el Ejemplo de Polimerización 2, una resina termoplástica (polietileno de alta densidad "HB214R"; fabricado por Polychem Japan Co., Ltd.) y una resina adhesiva (polietileno lineal de baja densidad modificado con anhídrido maleico "M572"; fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation) en un sistema de soplado directo de multi-capa de co-extrusión de 4 especies y 6 capas, para obtener un recipiente de combustible de 4 especies y 6 capas (un depósito con aproximadamente 40 litros: forma de botella de agua caliente con un diámetro largo de 750 mm, un diámetro corto de 530 mm y una altura de 280 mm) que comprende una capa de polietileno de alta densidad [exterior]/capa rectificada/capa de resina adhesiva/capa de composición de EVOH/capa de resina adhesiva/capa de polietileno de alta densidad [interior]. Además, el espesor del laminado en la parte central del recipiente fue de 5 mm y la proporción de espesor de composición de la capa de polietileno de alta densidad [exterior]/capa rectificada/capa de resina adhesiva/capa de composición de EVOH/capa de resina adhesiva/capa de polietileno de alta densidad [interior] fue de 15/45/3/4/3/30 (la posición de la capa de EVOH fue de aproximadamente 33 a 37 % desde el interior al exterior de la dirección de espesor). No obstante, se usó el producto pulverizado del mismo recipiente de combustible sometido a moldeo de forma preliminar para la capa rectificada.

50 Además, se repitió cinco veces el ciclo que consistió en dejar el recipiente de combustible obtenido a -40 °C durante 1 h en un dispositivo de ensayo de choque térmico "TSA-100L (A/W)" fabricado por TABAI ESPEC Corp., aumentar la temperatura hasta 75 °C y dejar 1 hora y disminuir la temperatura hasta -40 °C, posteriormente se llenaron 30 litros de gasolina modelo (proporción de volumen de mezcla de 40/40/10) que comprendía tolueno/isooctano/alcohol etílico, se selló el orificio con una placa de metal, posteriormente se dejó el recipiente en una cámara de ensayo ambiental operada a 40 ± 2 °C, se midió el cambio de peso del recipiente antes y después del ensayo de reposo y se
55 calculó la proporción de transmisión (g/día) de la gasolina modelo para evaluar las propiedades de barrera.

5 Se midió la proporción de transmisión anterior de la gasolina modelo para 10 botellas del recipiente de combustible anterior llevando a cabo el ensayo de choque térmico, y se calculó su desviación estándar y se evaluó la estabilidad de la propiedad de barrera frente a combustible. Además, se puede juzgar que el recipiente que presenta menos desviación estándar, muestra menos irregularidad de la propiedad de barrera frente a combustible y la estabilidad es buena.

Ejemplo 16

Se preparó un recipiente para combustible de la misma forma que en el Ejemplo 15 exceptuando que se usó la composición de EVOH (A5) en lugar de la composición de EVOH (A4) y se llevó a cabo le evaluación de forma similar.

10 **Ejemplo 17**

Se preparó un recipiente para combustible de la misma forma que en el Ejemplo 15 exceptuando que se usó la composición de EVOH (A6) en lugar de la composición de EVOH (A4) y se llevó a cabo le evaluación de forma similar.

Ejemplo Comparativo 5

15 Se preparó una botella de la misma forma que en el Ejemplo 15 exceptuando que se usó la composición de EVOH (B4) en lugar de la composición de EVOH (A4) y se llevó a cabo le evaluación de forma similar.

La Tabla 3 muestra de forma colectiva los resultados de evaluación de los Ejemplos 15 a 17 y del Ejemplos Comparativo 5.

Tabla 3

	Tasa de transmisión de combustible (g/día)	Desviación estándar de la tasa de transmisión de combustible
Ej. 15	0,04	0,0082
Ej. 16	0,04	0,0094
Ej. 17	0,03	0,0074
Ej. Comp. 5	0,18	0,0149

20

Ejemplo de Polimerización 5

Se obtuvo la composición de EVOH (A7) por medio del método siguiente.

25

Se obtuvo la composición de EVOH (A7) en la que el contenido de etileno fue de 29 % en moles, la cantidad de introducción de enlace de 1,2-glucol fue de 4,5 % en moles, el contenido de ácido bórico fue de 0,015 partes (convertido en boro), el contenido de dihidrógeno fosfato de calcio fue de 0,005 partes (convertido en radical de fosfato) y el valor de MFR fue de 4,0 g/10 minutos, de la misma forma que en el Ejemplo de Polimerización 1, exceptuando que se fijó la cantidad de introducción de metanol en 100 kg, se fijó la presión de etileno en 35 kg/cm², se fijó la velocidad de adición por goteo de 3,4-diacetoxi-1-buteno en 63 g/min y se añadieron en total 19 kg.

30

Además, por separado, se obtuvieron las composiciones de EVOH mencionadas anteriormente que no contenían enlace 1,2-glucol.

35

Composición de EVOH (B5): el contenido de etileno fue de 38 % en moles, el grado de hidrólisis fue de 99,5 % en moles, el valor de MFR fue de 3,5 g/10 minutos (210 °C, una carga de 2160 g), el contenido de ácido bórico fue de 0,015 partes en peso (convertido en boro) y el contenido de dihidrógeno fosfato de calcio fue de 0,005 partes en peso (convertido en radical de fosfato).

40

Composición de EVOH (B6): el contenido de etileno fue de 29 % en moles, el grado de hidrólisis fue de 99,5 % en moles, el valor de MFR fue de 3,1 g/10 minutos (210 °C, una carga de 2160 g), el contenido de ácido bórico fue de 0,015 partes en peso (convertido en boro) y el contenido de dihidrógeno fosfato de calcio fue de 0,005 partes en peso (convertido en radical de fosfato).

Composición de EVOH (B7): una composición de EVOH (no se añaden ácido bórico ni dihidrógeno fosfato de calcio) obtenida a través de un método de re-acetificación en el que el contenido de etileno fue de 47 % en moles, el grado de hidrólisis fue de 95,0 % en moles y el valor de MFR fue de 20 g/10 minutos (210 °C, una carga de 2160 g).

Ejemplo 18

5 Se preparó una película de multi-capa con la composición de capa (espesor de 100/20/40/20/100 μm) de capa de polietileno (NOVATEC C6, NOVATEC EVA = 70/30 % en peso)/capa de resina adhesiva ("MODIC AP M533", fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation) capa/capa de EVOH modificada/capa de resina adhesiva (misma que la izquierda)/capa de polietileno (misma que la izquierda), por medio de alimentación de la composición de EVOH (A1) obtenida en el Ejemplo 5 en un sistema de extrusión de multi-capa equipado con un troquel de multi-capa con forma de T con bloque de alimentación de 3 especies y 5 capas. Tras llevar a cabo el estirado biaxial sucesivo de la película de multi-capa en sentido vertical hasta 3,5 veces y en sentido horizontal hasta 3,5 veces a 80 °C usando una máquina de estirado biaxial, se enfrió la película por medio de aire de refrigeración de 20 °C y se fijó para obtener la película de retracción de multi-capa de la presente invención. Se evaluaron la propiedad de estirado en la preparación de la película de retracción de multicapa, la retracción térmica y la propiedad de barrera frente a gases de la película de multi-capa obtenida, la transparencia tras retracción térmica y la propiedad de deslaminado de la siguiente forma.

Propiedad de estirado

15 ... No se confirmaron irregularidad de estirado ni espesor irregular y el aspecto fue bueno

... Aunque se confirmaron ligeramente irregularidad de estirado y espesor irregular, se pudo usar

... Se produjo la fractura durante el estiramiento y no fue posible obtener la película estirada.

Retracción térmica

20 Se cortó la película de multi-capa tras estirado con un tamaño de 10 cm x 10 cm y se sumergió en agua caliente a 90 °C durante 30 segundos, y se calculó la proporción de retracción (%) de área de la siguiente forma:

$$\text{Proporción de retracción (\% de área)} = \{(S-s)/S\} \times 100$$

S: Área de la película antes de la retracción.

s: Área de la película tras la retracción

Propiedad de barrera frente a gases

25 Se midió la tasa de transmisión de oxígeno de la película de multi-capa después de estirado en condiciones de 23 °C y 80 % de HR, usando "OXTRAN 2/21" fabricado por MOCON Inc.

Transparencia

Se observó visualmente y se evaluó el aspecto de la película de multi-capa tras la retracción térmica con agua caliente de acuerdo con la siguiente manera.

30 ... No se observó anormalidad de aspecto

... Se confirmaron partes opacas de forma parcial.

... Se confirmaron partes opacas sobre la totalidad.

Propiedad de deslaminado

35 Se amasó con las manos la película multi-capa tras retracción térmica con agua caliente, con una fuerza uniforme, durante un minuto y se observó visualmente si se generó deslaminado en la película de multi-capa o no.

... No se deslaminado en modo alguno

... Aunque se confirmó deslaminado en la parte del borde de la película, se pudo usar

... Se confirmó deslaminado en la parte central de la película

40 **Ejemplo 19**

Se preparó una película de retracción de multi-capa de la misma forma que en el Ejemplo 18 exceptuando que se usó la composición de EVOH (A2) obtenida en el Ejemplo 6 en lugar de la composición de EVOH (A1) y se llevó a cabo la evaluación de forma similar.

Ejemplo 20

Se preparó una película de retracción de multi-capa de la misma forma que en el Ejemplo 18 exceptuando que se usó la composición de EVOH (A7) obtenida en el Ejemplo de Polimerización 5 en lugar de la composición de EVOH (A1) y se llevó a cabo la evaluación de forma similar.

5 **Ejemplo 21**

Se llevó a cabo la evaluación de la misma forma que en el Ejemplo 19 exceptuando que se preparó una película de retracción de multi-capa con 4 especies y 6 capas (espesor de 100/20/40/40/20/100 μm) de capa de copolímero de etileno-acetato de vinilo/capa de resina de adhesivo ("MODIC AP M533" fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation)/ capa de poliamida ("NOVAMIDE" 2030 fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation)/ capa de composición de EVOH/ capa de resina adhesiva (misma que la izquierda)/capa de copolímero de etileno-acetato de vinilo (misma que la izquierda), por medio de alimentación de la composición de EVOH (A2) en un sistema de extrusión de multi-capa equipado con un troquel con forma de T con 4 especies y 6 capas.

Ejemplo Comparativo 6

15 Se preparó una película de retracción de multi-capa de la misma forma que en el Ejemplo 18 exceptuando que se usó la composición de EVOH (B5) en lugar de la composición de EVOH (A1) y se llevó a cabo la evaluación de forma similar.

Ejemplo Comparativo 7

20 Se preparó una película de retracción de multi-capa de la misma forma que en el Ejemplo 18 exceptuando que se usó la composición de EVOH (B6) en lugar de la composición de EVOH (A1) y se llevó a cabo la evaluación de forma similar.

Ejemplo Comparativo 8

Se preparó una película de retracción de multi-capa de la misma forma que en el Ejemplo 21 exceptuando que se usó la composición de EVOH (B5) en lugar de la composición de EVOH (A2) y se llevó a cabo la evaluación de forma similar.

25 **Ejemplo Comparativo 9**

Se preparó una película de retracción de multi-capa de la misma forma que en el Ejemplo 18 exceptuando que se usó la mezcla mixta de 70/30 partes en peso de la composición de EVOH (B5) y de la composición de EVOH (B7) en lugar de la composición de EVOH (A1) y se llevó a cabo la evaluación de forma similar.

30 La Tabla 4 muestra de forma colectiva los resultados de evaluación de los Ejemplos 18 a 21 y de los Ejemplos Comparativos 6 a 9.

Tabla 4

	Propiedad de estirado	Retracción térmica (%)	Propiedad de barrera frente a gases	Transparencia	Resistencia al deslaminado
Ej. 18	○	80	13,3	○	○
Ej. 19	○	72	12,1	○	○
Ej. 20	○	76	10,3	○	○
Ej. 21	○	63	11,4	○	○
Ej. Comp. 6	△	54	14,4	△	○
Ej. Comp. 7	□	-	-	-	-
Ej. Comp. 8	△	54	13,5	△	○
Ej. Comp. 9	○	52	13,8	○	□

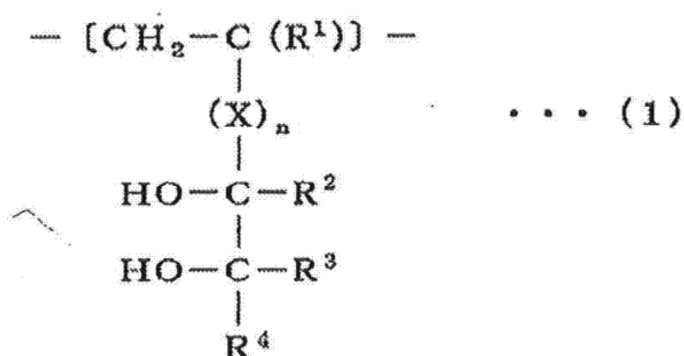
Nota) La unidad de la propiedad de barrera frente a gases es $\text{cc/m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$.

Aplicación industrial

5 Dado que EVOH de la presente invención contiene una unidad estructural específica que presenta un enlace 1,2-
glucol, se pueden obtener un recipiente y una película que presentan un aspecto excelente, propiedades de barrera
frente a gases y resistencia. La botella sometida a soplado y estirado biaxial de la presente invención que contiene
EVOH de la presente invención como capa intermedia resulta excelente en cuanto a resistencia al deslaminado por
10 impacto, transparencia, resistencia a la presión e uniformidad de resistencia a la presión, y el recipiente para
combustible de la presente invención que presenta EVOH de la presente invención en una capa intermedia tiene una
excelente propiedad de barrera frente a gases y exhibe una buena propiedad de barrera frente a combustible,
incluso después de ser sometido a un cambio rápido de temperatura tal como un choque térmico. La película de
10 retracción de multi-capa de la presente invención que presenta la capa de EVOH de la presente invención es
excelente en cuanto a propiedad de estirado, retracción térmica, propiedad de barrera frente a gases, transparencia
y resistencia al deslaminado.

REIVINDICACIONES

1.- Un copolímero de etileno-alcohol vinílico que comprende la unidad estructural de fórmula (I):



- 5 en la que X representa cualquier cadena de enlace excluyendo un enlace éter, cada uno de R¹ a R⁴ representa de manera independiente cualquier sustituyente y n representa de 0 a 1, en la que el contenido de etileno es de 20 a 60 % en moles, la cantidad de unidad estructural de fórmula (1) es de 1 a 10 % en moles, el grado de hidrólisis es de al menos 90 % en moles y el caudal en masa fundida (MFR) a 210 °C a una carga de 2160 g es de 0,1 a 100 g/10 minutos.
- 10 2. El copolímero de etileno-alcohol vinílico de la reivindicación 1, en el que cada uno de R¹ a R⁴ es de manera independiente cualquiera de átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que presenta de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo cíclico que presenta de 3 a 8 átomos de carbono o un grupo de hidrocarburo aromático en la unidad estructural de la fórmula (1).
- 15 3. El copolímero de etileno-alcohol vinílico de la reivindicación 1 ó 2, en el que cualquiera de R¹ a R⁴ es un átomo de hidrógeno en la unidad estructural de fórmula (1).
4. El copolímero de etileno-alcohol vinílico de la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que X es un grupo alquileo que presenta como máximo 6 átomos de carbono en la unidad estructural de fórmula (1).
5. El copolímero de etileno-alcohol vinílico de la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que n es 0 en la unidad estructural de fórmula (1).
- 20 6. El copolímero de etileno-alcohol vinílico de la reivindicación 1, 2, 3, 4 ó 5, que se caracteriza por que dicho copolímero de etileno-alcohol vinílico se obtiene por medio de hidrólisis de un copolímero obtenido por medio de copolimerización de 3,4-diaciloxi-1-buteno, un monómero de éster vinílico y etileno.
7. El copolímero de etileno-alcohol vinílico de la reivindicación 6, en el que 3,4-diaciloxi-1-buteno es 3,4-diacetoxi-1-buteno.
- 25 8. El copolímero de etileno-alcohol vinílico de la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6 ó 7, en el que se añaden de 0,001 a 0,1 partes en peso de un compuesto de boro, convertido en boro, a 100 partes en peso del copolímero de etileno-alcohol vinílico.
9. Un producto moldeado que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico de la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ó 8.
- 30 10. El producto moldeado de la reivindicación 9, que se obtiene por medio de moldeo en masa fundida.
11. Una película que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico de la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ó 8.
12. Un recipiente que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico de la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ó 8.
13. Una botella sometida a soplado y estirado biaxial que comprende una capa intermedia que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico de la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ó 8 y ambas capas externas que comprenden una poli(resina de éster termoplástica).
- 35 14. Un recipiente para combustible sometido que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico de la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ó 8.
15. Una película de retracción de multi-capa que comprende una capa que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico de la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ó 8 y una capa que contiene resina termoplástica que se lamina

sobre un lado o sobre ambos lados de la capa.

16. Un proceso para preparar el copolímero de etileno-alcohol vinílico de la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ó 8 que comprende la etapa de preparar un copolímero por medio de copolimerización de 3,4-diaciloxi-1-buteno, un monómero de éster vinílico y etileno y una etapa de hidrólisis de dicho copolímero.

FIG. 1

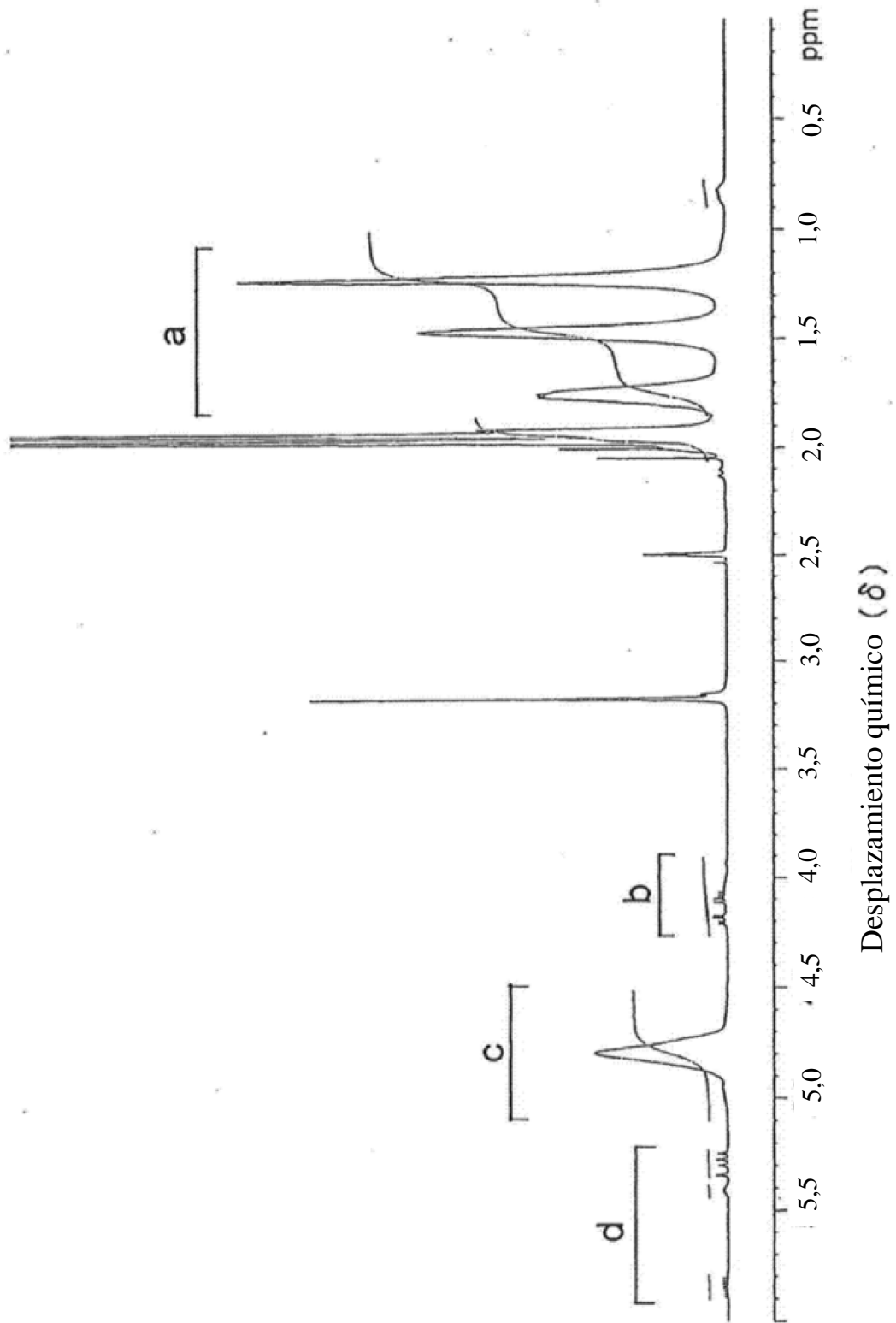


FIG. 2

