

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 550**

51 Int. Cl.:
C08L 23/00 (2006.01)
C08L 23/02 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10729268 .2**
96 Fecha de presentación: **29.03.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2275481**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2011**

54 Título: **Composición de resina y estructura multicapa que la utiliza**

30 Prioridad:
01.04.2009 JP 2009089133

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.07.2012

73 Titular/es:
Kuraray Co., Ltd.
1621, Sakazu Kurashiki-shi
Okayama 710-0801, JP

72 Inventor/es:
KAZETO, Osamu

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 384 550 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina y estructura multicapa que la utiliza.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de resina que comprende una poliolefina, y un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (puede ser abreviado como EVOH en lo sucesivo) que está mejorado en impedir la formación de anomalías superficiales de películas que surgen de una dispersión insuficiente del EVOH en el momento de moldear en estado fundido las composiciones de resina, más específicamente a una composición de resina que está mejorada en la formación de agregados de EVOH a un nivel de microescala y la formación de patrones ondulados en la superficie de artículos moldeados; y se refiere también a una estructura multicapas que incluye una capa que comprende tal composición de resina.

Antecedentes de la técnica

15 Las composiciones de resina preparadas mezclando poliolefinas y EVOH son bien conocidas (véase el Documento de Patente 1). Sin embargo, estas composiciones de resina son, de manera general, deficientes en compatibilidad unas con otras y, por ello, cuando se conforman en película, lámina, botella o similares por moldeo por extrusión, las composiciones tienden a generar materias extrañas separadas en fase, no uniformes. El número de las materias extrañas aumenta particularmente durante periodos de operación largos, y la apariencia de los artículos moldeados es perjudicada significativamente (reducción de la procesabilidad a largo plazo). También se conocen problemas adicionales, tales como la formación de manchas en el labio alrededor de la salida de la boquilla en el momento del proceso de extrusión de las composiciones de resina. Estas manchas en el labio pueden llegar a mezclarse en los artículos moldeados, disminuyendo su calidad.

25 Se sabe que mezclar sales de metales de ácidos grasos superiores que tienen 8 a 22 átomos de carbono, sales metálicas de etilendiaminotetraacetato, y/o compuestos tales como hidrotalcita es eficaz en mejorar la insuficiente compatibilidad entre poliolefina y EVOH (véanse los Documentos de Patente 1 y 2). Además de la combinación, está descrito que, además de mezclar compuestos basados en hidrotalcita y sales metálicas de ácidos grasos superiores que tienen 8 átomos de carbono o más en la mezcla de una poliolefina y un EVOH, la adición de compuestos de boro, ácidos fosfóricos y/o hidrogenofosfatos alcalinos (alcalinotérreos), sales metálicas de ácidos grasos inferiores que tienen 7 átomos de carbono o menos, o similares, mejora la procesabilidad a largo plazo y la resistencia al calor de composiciones que comprenden principalmente una poliolefina y un EVOH en el momento de moldeo en estado fundido (retención de propiedades físicas en reciclado acompañante por calentamiento repetido) (véanse los Documentos de Patente 3, 4 y 5). En estos documentos, sin embargo, la evaluación de la formación de ojos de pescado en el momento del moldeo de película se hace observando el número de partículas con forma de ojo de pescado que tienen un diámetro de 0,2 mm o más formadas por 100 cm².

35 También se describe que se pueden mezclar copolímeros de etileno-acetato de vinilo saponificado que tienen un contenido de etileno de 68 a 98% en moles y que tienen un grado de saponificación de unidades acetato de vinilo de 20% o más (puede ser abreviado como S-EVOH en lo sucesivo) como composiciones de resina capaces de impedir la formación de patrones ondulados en la superficie de artículos moldeados, además de usar al menos un componente seleccionado de sales metálicas de ácidos grasos superiores que tienen 8 a 22 átomos de carbono, sales metálicas de etilendiamintetraacetato, e hidrotalcitas descritas anteriormente en una poliolefina y un EVOH, en el momento de moldear en estado fundido composiciones de resina que comprenden una poliolefina y un EVOH. Los patrones ondulados surgen de anomalías de flujo debidas a una insuficiente compatibilidad en el momento del moldeo en estado fundido. De esta manera, la compatibilidad de las composiciones de resina obtenidas es mejorada y los patrones ondulados en la superficie del artículo moldeado son impedidos, y por tanto se describe la reutilización eficaz de composiciones de desecho tales como triturados (véase Documento de Patente 6).

45 También se ha descrito que añadiendo una resina de poliolefina modificada por injerto de ácido y un compuesto polialcohólico a materiales reciclados de productos formados en capas, que incluyen capas de resina termoplástica y capas de EVOH, se pueden obtener composiciones de resina que no muestran gelificación en el momento del moldeo en estado fundido, que no producen patrones ondulados ni ojos de pescado en los artículos moldeados, que tienen una excelente procesabilidad a largo plazo, y son capaces de impedir la materia extraña separada en fases (manchas de labio) (véase Documento de Patente 7). Sin embargo, en este documento, la evaluación de la formación de ojos de pescado se hace observando el número de partículas con forma de ojo de pescado que tienen un diámetro de 0,4 mm o más formadas por 100 cm² en la capa de triturado de los productos formados en capas.

55 Además, también se ha descrito un método para fabricar polímeros basados en acetato de vinilo mediante la adición de un compuesto de polieno conjugado que tiene un punto de ebullición de 20°C o más a un copolímero de etileno-acetato de vinilo, y un método para fabricar polímeros basados en acetato de vinilo saponificado mediante la saponificación de los polímeros basados en acetato de vinilo obtenidos en este método. El EVOH obtenido por estos métodos se considera de alta calidad, mostrando una coloración mínima y una mínima formación de puntos duros similares a gel en el momento del moldeo (véase el Documento de Patente 8).

También, se han descrito composiciones de resina preparadas mezclando EVOH con un copolímero de etileno-

acetato de vinilo que tiene un contenido de etileno de 60 a 98% en moles y S-EVOH, y estructuras multicapas que consisten en al menos 2 capas que incluyen las capas de la composición de resina. Según esta referencia, se pueden obtener composiciones de resina que tienen excelentes propiedades de barrera de gases y flexibilidad y transparencia mejoradas (véase el Documento de Patente 9).

- 5 Según las técnicas descritas en los Documentos de Patente 2 a 7, la compatibilidad entre EVOH y poliolefina en las composiciones de resina preparadas mezclando poliolefina y EVOH pueden ser mejoradas en gran medida, dando como resultado una apariencia mejorada de los artículos moldeados. Sin embargo, en la tendencia responsable hacia el medio ambiente actual (reducción de volumen de los materiales de envasado y materiales de desecho), está aumentando la demanda para hacer más finas las tazas, botellas y películas. Por lo tanto, la necesidad de reducir la deficiente apariencia debida a una insuficiente dispersión a un nivel más de microescala y las anomalías de flujo de composiciones de resina preparadas mezclando poliolefina y EVOH también está aumentando. Para los materiales de envasado tradicionales, que eran relativamente gruesos, no había tales problemas debido a la baja transparencia y similares. En el Documento de Patente 8, se describe la técnica de reducir los puntos duros similares a gel en artículos moldeados hechos de EVOH solo. En el Documento de Patente 9, se describe la técnica de mejorar la flexibilidad de artículos moldeados hechos principalmente de EVOH solo. No se encuentra mención ni nota sobre composiciones de resina preparadas mezclando EVOH y poliolefina en los Documentos de Patente 8 y 9.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de Patente

Documento de Patente 1

- 20 Publicación de patente japonesa abierta al público N° S60-199040

Documento de Patente 2

Publicación de patente japonesa abierta al público N° H6-87195

Documento de Patente 3

Publicación de patente japonesa abierta al público N° H10-001569

- 25 Documento de Patente 4

Publicación de patente japonesa abierta al público N° H10-001570

Documento de Patente 5

Publicación de patente japonesa abierta al público N° H09-278952

Documento de Patente 6

- 30 Publicación de patente japonesa abierta al público N° H03-72542

Documento de Patente 7

Publicación de patente japonesa abierta al público N° 2008-115367

Documento de Patente 8

Publicación de patente japonesa abierta al público N° H09-71620

- 35 Documento de Patente 9

Publicación de patente japonesa abierta al público N° H03-192140

Compendio de la invención

Problemas a ser solucionados por la invención

- 40 Los presentes inventores han encontrado que las anomalías de la superficie de las películas, que aparecen en el momento de moldear en estado fundido la composición de resina preparada mezclando una poliolefina y un EVOH, y que perjudican la apariencia, son causadas por una dispersión insuficiente de EVOH, o más específicamente, la formación de agregados de EVOH a un nivel de microescala.

- 45 Por consiguiente, los objetos de la presente invención son mejorar la dispersabilidad del EVOH suprimiendo la formación de agregados a un nivel de microescala, reducir las incidencias de una apariencia deficiente, tal como patrones ondulados en la superficie de los artículos moldeados causados por anomalías de flujo debidas a los

agregados, y reutilizar así eficazmente el producto formado en capas que comprende la capa de poliolefina y la capa de EVOH, u otra tal como una parte de desecho, como capa de triturado, y finalmente obtener artículos moldeados con buena apariencia.

Medios para solucionar el problema

5 Según la presente invención, el objeto descrito anteriormente se puede conseguir proporcionando una composición de resina que comprende: una poliolefina (A); un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) que tiene un contenido de etileno de 20 a 65% en moles y que tiene un grado de saponificación de unidades acetato de vinilo de 96% o más (en lo sucesivo, simplemente, "EVOH (B)"); una sal metálica de ácido graso superior (C) que tiene 8 a 22 átomos de carbono (en lo sucesivo, simplemente, "sal metálica de ácido graso superior (C)"); un compuesto de polieno conjugado (D) que tiene un punto de ebullición de 20°C o superior (en lo sucesivo, simplemente, "compuesto de polieno conjugado (D)"); un copolímero de etileno-acetato de vinilo (E) (en lo sucesivo, "EVAc (E)"); y un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F) que tiene un contenido de etileno de 68 a 98% en moles y que tiene un grado de saponificación de unidades acetato de vinilo de 20% o más (en lo sucesivo, "S-EVOH (F)"), en donde la relación de masas (A:B) de la poliolefina (A) y el EVOH (B) es 60:40 a 99,9:0,1, la cantidad de sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) está en el intervalo de 0,0001 a 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de poliolefina (A) y EVOH (B), la cantidad de compuesto de polieno conjugado (D) está en el intervalo de 0,000001 a 1 parte en masa por 100 partes en masa del total de poliolefina (A) y EVOH (B), y la cantidad total de un EVAc (E) y el S-EVOH (F) es 0,3 partes en masa o más por 100 partes en masa del total de poliolefina (A) y EVOH (B).

20 En la composición de resina, es una realización preferible de la presente invención que la relación de masas (E:F) entre el copolímero de etileno-acetato de vinilo (E) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F) esté en el intervalo de 99,9:0,1 a 70,0:30,0.

25 En la composición de resina, preferiblemente, se prepara una mezcla maestra de antemano mezclando en estado fundido la sal metálica del ácido graso superior (C) que tiene 8 a 22 átomos de carbono, el copolímero de etileno-acetato de vinilo (E), y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F), y la composición de resina se obtiene mezclando en estado fundido la mezcla maestra, la poliolefina (A), el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B), y el compuesto de polieno conjugado (D) que tiene un punto de ebullición de 20°C o superior.

30 Preferiblemente, se prepara de antemano una mezcla maestra mezclando en estado fundido la poliolefina (A), la sal metálica de ácido graso superior (C), el EVAc (E) y el S-EVOH (F), y las composiciones de resina se obtienen mezclando en estado fundido la mezcla maestra, la poliolefina (A), el EVOH (B), y el compuesto de polieno conjugado (D).

35 Es una realización preferible en la composición de resina acorde con la presente invención que la mezcla maestra (obtenida anteriormente) analizada por el método de espectroscopia de resonancia magnética nuclear ($^1\text{H-NMR}$) muestre una relación de fuerza de señal (Ja:Jb) entre la señal Ja que deriva de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono a los que están unidos los grupos acetoxi, y la señal Jb que deriva de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono a los que están unidos los grupos hidroxilo, en el intervalo de 99,5:0,5 a 70,0:30,0.

40 Una composición de resina obtenida como sigue es también una realización preferible de la presente invención: una composición de resina obtenida conteniendo además en la composición de resina anterior una hidrotalcita (G) en el intervalo de 0,0001 a 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B).

Una realización preferible de la presente invención es también una estructura multicapas que tiene al menos dos capas que comprenden una capa hecha de una cualquiera de las composiciones de resina descritas anteriormente, y una capa hecha de un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de 20 a 65% en moles y que tiene un grado de saponificación de unidades acetato de vinilo de 96% o más.

45 Efectos ventajosos de la invención

La presente invención ofrece composiciones de resina capaces de suprimir la formación de agregados de EVOH a niveles de microescala para mejorar la dispersabilidad y reducir las incidencias de anomalías de flujo causadas por los agregados. La composición de resina de la presente invención se puede usar como capa de triturado reciclada incluso a partir de desechos, etc., de productos formados en capas que tienen la capa de poliolefina y la capa de EVOH. Incluso en este caso, se pueden obtener artículos moldeados sin defectos en la apariencia.

Descripción de las realizaciones

55 La composición de resina de la presente invención contiene poliolefina (A), EVOH (B), sal metálica de ácido graso superior (C), compuesto de polieno conjugado (D), EVAc (E), y S-EVOH (F). La relación de masas de poliolefina (A) y EVOH (B), (A:B), es 60:40 a 99,9:0,1. La cantidad de sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) contenida está en el intervalo de 0,0001 a 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B). La cantidad de compuesto de polieno conjugado (D) está en el intervalo de 0,000001 a 1 parte en masa por 100

partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B). La cantidad total de EVAc (E) y S-EVOH (F) contenida es 0,3 partes en masa o más por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B).

La poliolefina (A) usada en la presente invención incluye polietileno (de baja densidad, lineal de baja densidad, de densidad media, y de alta densidad); copolímeros basados en etileno preparados por copolimerización de etileno y α -olefinas tales como 1-buteno, 1-hexeno y 4-metil-1-penteno o ésteres acrílicos; polipropileno (homopolipropileno, polipropileno aleatorio, polipropileno de bloques, etc.); copolímeros basados en propileno preparados por copolimerización de propileno y α -olefinas tales como etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno; polipropilenos modificados mezclados con polímeros basados en caucho; poli(1-buteno), poli(4-metil-1-penteno), poliolefinas modificadas preparadas haciendo reaccionar las poliolefinas enumeradas anteriormente con anhídrido maleico; y resinas de ionómero. En la presente invención, como poliolefinas (A), es preferible usar resinas basadas en polipropileno de copolímeros basados en polipropileno o propileno, o resinas basadas en polietileno de copolímeros basados en polietileno o etileno. En particular, es más preferible usar resinas basadas en polipropileno. Como poliolefina (A), se puede usar una única poliolefina o dos o más poliolefinas mixtas. Cuando, de estas poliolefinas (A), se usan poliolefinas que contienen compuestos halogenados de residuos catalíticos de polimerización o existentes como impurezas en aditivos tales como cargas y pigmentos a un nivel de 1 a 300 ppm, preferiblemente 3 a 150 ppm, en términos de halógenos, el efecto de la presente invención será más remarcable.

El EVOH (B) usado en la presente invención es un copolímero de etileno-acetato de vinilo con sus unidades acetato de vinilo saponificadas (hidrolizadas). El EVOH que tiene un contenido de etileno relativamente bajo y un alto grado de saponificación (grado de hidrólisis) de las unidades acetato de vinilo tiende a mostrar una pobre compatibilidad con la poliolefina. Si el contenido de etileno en el EVOH es excesivo, la propiedad de barrera para los gases de la composición de resina acorde con la presente invención será reducida. Si el grado de saponificación (grado de hidrólisis) de las unidades acetato de vinilo en el EVOH es bajo, la estabilidad térmica del propio EVOH será deficiente. A partir de estos puntos de vista, el contenido de etileno del EVOH (B) acorde con la presente invención es 20 a 65% en moles, o preferiblemente 20 a 60% en moles, y más preferiblemente 20 a 50% en moles. El grado de saponificación de las unidades acetato de vinilo del EVOH (B) es preferiblemente 96% o más, o más preferiblemente 98% en moles o más, e incluso más preferiblemente 99% o más. El EVOH que tiene un contenido de etileno de 20 a 65% en moles y un grado de saponificación de 99% o más es especialmente importante como tema central al que se aplica la presente invención, porque se puede usar para obtener recipientes que tienen excelentes propiedades tales como la propiedad de barrera para los gases cuando se lamina con la poliolefina (A).

El EVOH (B) puede ser modificado con otros monómeros copolimerizables hasta el punto que no se inhíba el efecto de la presente invención, usualmente en el intervalo de no más que 5% en moles. Los ejemplos del monómero copolimerizable modificador incluyen α -olefinas tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 4-metil-1-penteno; ésteres tales como ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico; ácidos grasos superiores tales como ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, y ésteres vinílicos de los mismos; éteres de alquilvinilo; N-(2-dimetilaminoetil)metacrilamida o sus compuestos cuaternarios, N-vinilimidazol o sus compuestos cuaternarios, N-vinilpirrolidona, N,N-butoximetilacrilamida, viniltrimetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, vinildimetilmetoxisilano, y similares.

Es deseable que el índice de fusión (MI; medido a 190°C, bajo una carga de 2160 g) del EVOH (B) sea 0,1 g/10 minutos o más, o preferiblemente 0,5 g/10 minutos o más, y 100 g/10 minutos o menos, o más preferiblemente 50 g/10 minutos o menos, y lo más preferiblemente 30 g/10 minutos o menos. En este caso, desde el punto de vista de la dispersabilidad del EVOH (B), la relación del MI (B)/MI (A) está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 100, y más preferiblemente 0,3 a 50. Aquí, MI (B) es el MI del EVOH (B) y MI (A) es el MI de la poliolefina (A) (medido a 190°C, bajo una carga de 2160 g).

Para realizar el mejor efecto de la presente invención, es importante mantener la relación de masas (A:B) de la poliolefina (A) y el EVOH (B) en la composición de resina acorde con la presente invención en el intervalo de 60:40 a 99,9:0,1. En la relación de masas, si el EVOH (B) existe a un nivel más alto que 60:40, el efecto de impedir la agregación del EVOH (B) a un nivel de microescala no puede ser realizado completamente. Si la poliolefina (A) existe a un nivel más alto que 99,9:0,1, el efecto de la presente invención no puede ser observado completamente. Desde este punto de vista, es más preferible mantener la relación de masas (A:B) de poliolefina (A) y EVOH (B) en el intervalo de 65:35 a 99,7:0,3.

En cuanto a las sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) acordes con la presente invención, se pueden usar sales metálicas de ácido láurico, ácido esteárico, ácido mirístico y similares. En cuanto a las sales metálicas, se pueden enumerar las del Grupo I, II o III de la tabla periódica, por ejemplo, tales como sal de sodio, sal de potasio, sal de calcio y sal de magnesio. También se puede usar la sal de cinc de estos ácidos grasos. De estas, son preferibles las sales metálicas del Grupo II de la tabla periódica, tales como la sal de calcio y la sal de magnesio, ya que pueden producir el efecto de la presente invención cuando se añaden en una pequeña cantidad.

Si la cantidad de sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) a ser añadidas es demasiado pequeña, el efecto de la presente invención no puede ser realizado. Si se añade una cantidad excesiva de las sales, puede promover una degradación térmica del EVOH (B) y causar formación de espuma por gases de descomposición, o coloración. Por esta razón, es preferible que la cantidad de sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) a ser añadida esté

en el intervalo de 0,0001 a 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de poliolefina (A) y EVOH (B), o más preferiblemente en el intervalo de 0,001 a 1 parte en masa.

Los compuestos de polieno conjugados (D) usados en la presente invención son compuestos que tienen los llamados enlaces dobles conjugados, y tienen una estructura en la que dobles enlaces carbono-carbono y enlaces simples carbono-carbono están conectados de manera alterna, siendo el número de dobles enlaces carbono-carbono 2 o más. Un compuesto de polieno conjugado (D) puede ser un dieno conjugado que tiene 2 dobles enlaces carbono-carbono y 1 enlace simple carbono-carbono conectados de manera alterna, o un trieno conjugado que tiene 3 dobles enlaces carbono-carbono y 2 enlaces simples carbono-carbono conectados de manera alterna. Puede ser un compuesto de polieno conjugado que tiene un número mayor de dobles enlaces carbono-carbono y enlaces simples carbono-carbono conectados de manera alterna. Se prefieren polienos que tengan menos que 7 dobles enlaces carbono-carbono para conjugar ya que, si el número de dobles enlaces carbono-carbono para conjugar es 8 o más, el compuesto de polieno conjugado puede colorear los artículos moldeados por su propio color. También, el polieno puede contener, en una molécula, una pluralidad de conjuntos independientes de dobles enlaces conjugados que consisten cada uno en 2 o más dobles enlaces carbono-carbono. Por ejemplo, un compuesto tal como aceite de madera, que tiene 3 trienos conjugados en una molécula, puede ser incluido en los compuestos de polieno conjugado (D). Los compuestos de polieno conjugado (D) también pueden contener, además de dobles enlaces conjugados, otros grupos funcionales. Estos grupos funcionales incluyen el grupo carboxílico y su sal, grupo hidroxilo, grupo éster, grupo carbonilo, grupo éter, grupo amino, grupo imino, grupo amida, grupo ciano, grupo diazo, grupo nitro, grupo sulfónico, grupo sulfóxido, grupo sulfuro, grupo tiol, grupo ácido sulfónico y su sal, grupo fosfato y su sal, grupo fenilo, átomo de halógeno, doble enlace y triple enlace.

Los ejemplos específicos de compuestos de polieno conjugado (D) incluyen compuestos de trieno conjugados que tienen estructuras de conjugación de 2 dobles enlaces carbono-carbono tales como: isopreno; 2,3-dimetil-1,3-butadieno; 2,3-dietil-1,3-butadieno; 2-t-butil-1,3-butadieno; 1,3-pentadieno; 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 2,4-dimetil-1,3-pentadieno; 3,4-dimetil-1,3-pentadieno; 3-etil-1,3-pentadieno; 2-metil-1,3-pentadieno; 3-metil-1,3-pentadieno; 4-metil-1,3-pentadieno; 1,3-hexadieno; 2,4-hexadieno; 2,5-dimetil-2,4-hexadieno; 1,3-octadieno; 1,3-ciclopentadieno; 1,3-ciclohexadieno; 1-fenil-1,3-butadieno; 1,4-difenil-1,3-butadieno; 1-metoxi-1,3-butadieno; 2-metoxi-1,3-butadieno; 1-etoxi-1,3-butadieno; 2-etoxi-1,3-butadieno; 2-nitro-1,3-butadieno; cloropreno; 1-cloro-1,3-butadieno; 1-bromo-1,3-butadieno; 2-bromo-1,3-butadieno; fulveno; tropona; ocimeno; felandreno; mirceno; farneseno; cembreno; ácido sórbico; éster de ácido sórbico; sal de ácido sórbico; y ácido abiético; compuestos de trieno conjugado que tienen estructuras de conjugación de 3 dobles enlaces carbono-carbono tales como: 1,3,5-hexatrieno; ácido 2,4,6-octatrien-1-carboxílico; ácido eleosteárico; aceite de madera; y coelcárciferol; y compuestos de polieno conjugado que tienen estructuras de conjugación de 4 o más dobles enlaces carbono-carbono tales como: ciclooctatetraeno; ácido 2,4,6,8-decatetraeno-1-carboxílico; retinol; y ácido retinoico. Estos compuestos de polieno conjugados (D) se pueden usar de manera aislada o en combinaciones de 2 o más compuestos.

La cantidad de compuestos de dieno conjugado (D) a ser añadida está en el intervalo de 0,000001 a 1 parte en masa por 100 en partes en masa del total de poliolefina (A) y EVOH (B), o más preferiblemente en el intervalo de 0,00001 a 1 parte en masa. Si la cantidad añadida es menor que 0,00001 partes en masa por 100 partes en masa del total del poliolefina (A) y EVOH (B), el efecto de la presente invención puede no ser satisfactorio. Si la cantidad añadida es mayor que 1 parte en masa por 100 partes en masa del total de poliolefina (A) y EVOH (B), puede ser promovida la gelificación de las composiciones de resina obtenidas.

El compuesto de polieno conjugado (D) puede ser mezclado directamente en la mezcla de poliolefina (A) y EVOH (B). Si la cantidad añadida es muy pequeña, puede ser mezclado en el EVOH (B) con buena compatibilidad de antemano, de tal modo que puede ser dispersado uniformemente en la composición de resina de la presente invención.

El EVAc (E) usado en la presente invención puede ser copolímeros aleatorios preparados polimerizando etileno y acetato de vinilo según métodos conocidos, terpolímeros preparados copolimerizando otro monómero, o EVAc modificado por injerto. El contenido de unidades acetato de vinilo del EVAc (E) es preferiblemente 2 a 40% en moles, o más preferiblemente 5 a 25% en moles. Si el contenido de unidades acetato de vinilo está por debajo de 2% en moles o por encima de 40% en moles, la agregación del EVOH (B) puede no ser impedida eficazmente. El índice de fusión (MI; medido a 190°C, bajo una carga de 2160 g) del EVAc (E) está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 50 g/10 minutos, o más preferiblemente 0,5 a 30 g/10 minutos, e incluso más preferiblemente 1 a 20 g/10 minutos.

El S-EVOH (F) usado en la presente invención es un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de 68 a 98% en moles y que tiene un grado de saponificación de unidades acetato de vinilo de 20% o más. A diferencia del tipo usual de EVOH usado para materiales para envolver alimentos, tiene un alto contenido de etileno y es capaz de mejorar significativamente la compatibilidad entre la poliolefina (A) y el EVOH (B). El contenido de etileno del S-EVOH (F) es preferiblemente 70% en moles o más, y es preferiblemente 96% en moles o menos, o más preferiblemente 94% en moles o menos. El grado de saponificación de las unidades acetato de vinilo es preferiblemente 30% o más, o más preferiblemente 40% o más. El límite superior del grado de saponificación no está definido estrictamente. También se pueden usar materiales con un grado de saponificación de 99% o más, o sustancialmente 100%. Si el contenido de etileno está por debajo de 68% en moles o por encima

de 98% en moles, o si el grado de saponificación de las unidades acetato de vinilo es menor que 20%, el efecto de la presente invención no será realizado totalmente.

5 Según la memoria descriptiva de la presente invención, el contenido de etileno del S-EVOH (F) debe ser más alto que el del EVOH (B). La diferencia en el contenido de etileno entre S-EVOH (F) y EVOH (B) es preferiblemente al menos 10% en moles o más, y más preferiblemente 20% en moles o más desde el punto de vista de mejorar la compatibilidad entre la poliolefina (A) y el EVOH (B).

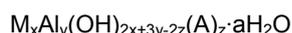
10 El MI del S-EVOH (F) (medido a 190°C, bajo una carga de 2160 g) es preferiblemente 0,1 g/10 minutos o más, más preferiblemente 0,5 g/10 minutos o más, e incluso más preferiblemente 1 g/10 minutos o más. Al mismo tiempo, el MI del S-EVOH (F) es preferiblemente 100 g/10 minutos o menos, o más preferiblemente 50 g/10 minutos o menos, e incluso más preferiblemente 30 g/10 minutos o menos. El S-EVOH (F) usado en la presente invención puede estar modificado con un ácido carboxílico insaturado o sus derivados. Estos ácidos carboxílicos insaturados o derivados incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido maleico; ésteres metílicos o etílicos de estos ácidos; y anhídrido maleico, anhídrido itacónico, y similares. Estos monómeros ácidos se pueden usar de manera aislada o en combinación.

15 La cantidad total de EVAc (E) y S-EVOH (F) añadida a la composición de resina de la presente invención es 0,3 partes en masa o más por 100 partes en masa del total de poliolefina (A) y EVOH (B), y es preferiblemente 0,5 partes en masa o más. Si la adición es menor que 0,3 partes en masa, el efecto de la adición de EVAc (E) y S-EVOH (F) no será realizado totalmente. Aunque el límite superior de la adición no está especificado claramente, la adición excesiva no aumentará la dispersabilidad del EVOH (B) en la composición de resina por encima de un cierto límite. En una práctica normal, la adición de 30 partes en masa o menos será suficiente.

20 En la composición de resina de la presente invención, el contenido de EVAc (E) y S-EVOH (F) en términos de relación de masas (E:F) está preferiblemente en el intervalo de 99,9:0,1 a 70,0:30,0, y más preferiblemente en el intervalo de 99,5:0,5 a 85,0:15,0. En esta relación, si la proporción de S-EVOH (F) está por debajo de estos intervalos, la dispersabilidad del EVOH (B) en la composición de resina puede deteriorarse y reducir los efectos de la presente invención. Si la proporción de S-EVOH (F) está por encima de estos intervalos, el efecto de mejorar la dispersabilidad del EVOH (B) será disminuido.

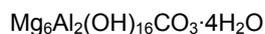
25 Además de la poliolefina (A), EVOH (B), sales metálicas de ácidos grasos superiores (C), compuestos de polieno conjugado (D), EVAc (E) y S-EVOH (F) mencionados anteriormente que constituyen la composición de resina de la presente invención, se puede añadir hidrotalcita (G). La adición de hidrotalcita (G) como constituyente de la composición de resina de la presente invención es preferida, porque mejora la dispersabilidad del EVOH (B) en las composiciones de resina.

Como compuestos de hidrotalcita (G) empleados en la presente invención, se pueden enumerar sales complejas de hidrotalcita mostradas por la siguiente fórmula.

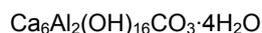
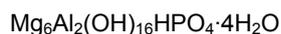
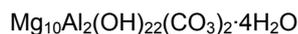
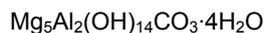


35 (donde: M es uno o más seleccionado de Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Sn; A es CO₃ o HPO₄; x, y, z son números positivos; a es bien 0 o bien un número positivo; 2x+3y-2z>0).

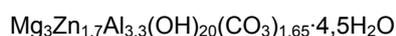
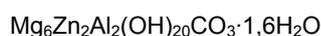
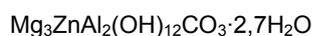
En las hidrotalcitas, M es preferiblemente Mg, Ca o Zn, y más preferiblemente es una combinación de dos o más de estos metales. Se enumeran a continuación ejemplos de hidrotalcitas particularmente favorables:



40 $Mg_8Al_2(OH)_{20}CO_3 \cdot 5H_2O$



45 $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$



50 Cuando se añade adicionalmente hidrotalcita (G), la cantidad añadida está en el intervalo de 0,0001 a 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de poliolefina (A) y EVOH (B), y más preferiblemente en el intervalo de 0,001

5 a 1 parte en masa. Si la cantidad añadida es menor que 0,0001 partes en masa por 100 partes en masa del total de poliolefina (A) y EVOH (B), el efecto de la presente invención puede no ser satisfactorio. Si la cantidad añadida es más que 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de poliolefina (A) y EVOH (B), puede promover degradación térmica del EVOH en la composición de resina obtenida y causar formación de espuma por gases de descomposición, o coloración.

10 Añadir resinas de poliolefina modificadas con ácidos carboxílicos insaturados o derivados de los mismos a la composición de resina de la presente invención es eficaz en suprimir la agregación de EVOH (B) a un nivel de microescala. Aquí, las resinas de poliolefina modificadas son resinas de poliolefina modificadas con uno o más de ácidos carboxílicos insaturados o derivados de los mismos, seleccionados de los siguientes grupos: ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido itacónico y ácido citracónico, incluyendo sus ésteres o anhídridos; y derivados de ácidos carboxílicos insaturados tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acetato de vinilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilamida, metacrilamida, acrilato de sodio, y metacrilato de sodio. Como resinas de poliolefina ante la modificación, se pueden enumerar preferiblemente polietileno, polipropileno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, y copolímeros de etileno-éster de acrilato.

15 Además, se pueden añadir preferiblemente aditivos conocidos públicamente capaces de mejorar diversas propiedades, tales como estabilidad térmica, en el momento del moldeo por extrusión en estado fundido de EVOH, dentro del grado razonable que no inhiba el efecto de la presente invención, ya que se puede esperar que estos aditivos reduzcan el deterioro de EVOH (B), que es un constituyente de la composición de resina de la presente invención. Estos aditivos incluyen ácidos orgánicos tales como ácido acético y ácido láctico, ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico y ácido fosfórico, sales metálicas de estos ácidos con metales de los Grupos I, II y III de la tabla periódica, compuestos de boro tales como ácido bórico, y ácidos grasos superiores tales como ácido esteárico. En particular, la adición de ácido bórico es eficaz para suprimir la agregación de EVOH (B), oscilando la cantidad preferible a ser añadida de 0,0001 a 0,1 partes en masa por 100 partes en masa del total de poliolefina (A) y EVOH (B). De manera inversa, el ácido bórico añadido en exceso de 0,1 partes en masa por 100 partes en masa del total de poliolefina (A) y EVOH (B) puede promover la agregación de EVOH (B).

20 En lo que sigue, se explicará el método de obtención de las composiciones de resina de la presente invención mezclando la poliolefina (A), EVOH (B), sales metálicas de ácidos grasos superiores (C), compuestos de polieno conjugado (D), EVAc (E) y S-EVOH (F), y el método de moldeo de las composiciones de resina.

25 No hay restricciones particulares con respecto a los métodos de mezcla para obtener la composición de resina acorde con la presente invención. Se pueden enumerar como ejemplos un método en el que se mezclan en seco entre sí poliolefina (A), EVOH (B), sales metálicas de ácidos grasos superiores (C), compuestos de polieno conjugado (D), EVAc (E) y S-EVOH (F) y después se mezclan en estado fundido; y un método en el que las sales metálicas de ácidos grasos superiores (C), compuestos de polieno conjugado (D), EVAc (E) y S-EVOH (F) son mezclados de antemano en poliolefina (A) y/o EVOH (B), y la mezcla se mezcla en seco con los restantes componentes y después se mezcla en estado fundido. Un método preferible es uno en el que una mezcla preparada mezclando poliolefina (A) y compuestos de polieno conjugado (D), en EVOH (B) se mezcla en seco con una mezcla preparada mezclando sales metálicas de ácidos grasos superiores (C), EVAc (E) y S-EVOH (F), y la mezcla final se mezcla en estado fundido. Otro método preferible es uno en el que una mezcla preparada mezclando poliolefina (A) y compuestos de polieno conjugado (D) con EVOH (B) se mezcla en seco con otra mezcla preparada mezclando sales metálicas de ácidos grasos superiores (C), EVAc (E) y S-EVOH (F) con poliolefina (A), y después mezclando en estado fundido.

30 Como se describió anteriormente, cuando un compuesto de polieno conjugado (D) se mezcla en EVOH (B) de antemano, se pueden obtener resultados satisfactorios en cuanto al efecto de la presente invención, incluso cuando se añade una cantidad reducida de compuesto de polieno conjugado (D). No se especifican métodos de mezcla de compuesto de polieno conjugado (D) en EVOH (B) de antemano. Se cita un método como ejemplo en el que se disuelve EVOH (B) en un buen disolvente de EVOH (B) tal como un disolvente mixto de agua/metanol, y se disuelve un compuesto de polieno conjugado (D) en esta disolución a un nivel de concentración de 0,000001 a 10 partes en masa por 100 partes en masa de EVOH (B). La disolución mixta se extruye en un disolvente pobre a través de una boquilla, etc. El depósito se precipita, se solidifica, se enjuaga y se seca para obtener EVOH (B) mezclado con un compuesto de polieno conjugado (D).

35 Los métodos para mezclar una sal metálica de ácido graso superior (C), EVAc (E) y S-EVOH (F) de antemano, y aquellos para mezclar una sal metálica de ácido graso superior (C), EVAc (E) y S-EVOH (F) en una poliolefina (A) de antemano no se especifican. Se enumeran como ejemplos un método en el que cada componente se mezcla en seco, o un método en el que cada componente se mezcla en estado fundido y después se peletiza para preparar una mezcla maestra. De estos métodos, el último es más favorable para el manejo fácil, desde el punto de vista de que las sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) están usualmente en forma de polvo.

40 Cuando una muestra de la mezcla maestra se analiza por el método de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (¹H-NMR), la relación de fuerza de señal (Ja:Jb) está preferiblemente en el intervalo de 99,5:0,5 a 70:0:30,0.

- 5 Aquí, Ja es la señal que deriva de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono a los que están unidos los grupos acetoxi, y Jb es la señal que deriva de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono a los que están unidos los grupos hidroxilo. En otras palabras, es preferible, desde el punto de vista de mejorar la dispersabilidad del EVOH (B), que existan átomos de carbono unidos con grupos acetoxi y átomos de carbono unidos con grupos hidroxilo en la composición de resina de la presente invención, y su relación molar existente esté en el intervalo de 99,5:0,5 a 70,0:30,0. Si la relación de fuerza está bien por debajo de 0,5 o bien por encima de 30,0, el efecto de mejorar la dispersabilidad del EVOH (B) puede no ser satisfactorio.
- 10 Como métodos para mantener la relación de fuerza de Ja a Jb, es decir, (Ja:Jb), en el intervalo de 99,5:0,5 a 70,0:30,0, se pueden enumerar un método de ajustar la relación de mezcla de EVAc (E) y S-EVOH (F) adecuadamente, un método de ajustar el grado de saponificación de S-EVOH (F), y un método de ajustar el contenido de etileno de EVAc (E) y/o S-EVOH (F) adecuadamente.
- 15 No hay restricciones particulares con respecto a métodos para mezclar cuando se añade hidrotalcita (G). Una mezcla de poliolefina (A), EVOH (B), sales metálicas de ácidos grasos superiores (C), compuestos de polieno conjugado (D), EVAc (E) y S-EVOH (F) puede ser mezclada en seco con hidrotalcita (G) y después mezclada en estado fundido. Si se mezclan en estado fundido poliolefina (A), sales metálicas de ácidos grasos superiores (C), EVAc (E) y S-EVOH (F) y después se peletizan de antemano para obtener una mezcla maestra, la hidrotalcita (G) se puede mezclar al mismo tiempo para ser incluida en el pelet cuando se fabrica la mezcla maestra. Este tratamiento es preferible desde el punto de vista de reducir el número de materiales a ser manejado en la etapa final de mezclar en estado fundido la composición de resina de la presente invención.
- 20 La composición de resina de la presente invención puede mezclar además aditivos distintos a los descritos anteriormente, hasta el punto que no inhiban el efecto de la presente invención. Estos aditivos incluyen antioxidantes, absorbentes de ultravioleta, plastificantes, agentes antiestáticos, lubricantes, agentes colorantes, cargas y otros compuestos poliméricos. Se muestran ejemplos específicos de aditivos a continuación.
- 25 **Antioxidantes:** 2,5-di-t-butilhidroquinona, 2,6-di-t-butil-p-cresol, 4,4'-tiobis-(6-t-butilfenol), 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-t-butilfenol), propionato de octadecil-3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenilo), 4,4'-tiobis-(6-t-butilfenol), y similares.
- Absorbentes de ultravioleta:** acrilato de etilen-2-ciano-3,3'-difenilo, 2-(2'-hidroxil-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxil-3'-t-butil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-hidroxil-4-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxil-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxil-4-octoxibenzofenona, y similares.
- 30 **Plastificantes:** ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dioctilo, cera, parafina líquida, ésteres de ácido fosfórico, y similares.
- Agentes antiestáticos:** monoestearato de pentaeritritol, monopalmitato de sorbitán, poliolefinas sulfatadas, poli(óxido de etileno), carbocera, y similares.
- Lubricantes:** estilenbisestearoamida, estearato de butilo, y similares.
- 35 **Agentes colorantes:** óxido de titanio, negro de humo, ftalocianina, quinacridona, indolina, azopigmentos, colcothar, y similares.
- Cargas:** fibra de vidrio, asbesto, balastonita, silicato de calcio, y similares.
- 40 Entre estos aditivos, los agentes colorantes y cargas en particular pueden contener a menudo impurezas que promueven la agregación del EVOH (B) que constituye la composición de resina de la presente invención a un nivel de microescala. Por esta razón, cuando estos aditivos se mezclan, la cantidad de sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) y/o compuestos de polieno conjugado (D), y/o EVAc (ED) y/o S-EVOH (F) a ser mezclada puede tener que ser aumentada como se necesite.
- También se pueden mezclar muchos otros compuestos poliméricos en la composición de resina de la presente invención, hasta el punto que no inhiban el efecto de la presente invención.
- 45 Como herramientas de mezcla para cada constituyente para obtener la composición de resina de la presente invención, se pueden enumerar mezcladores de cintas, coamasadores de alta velocidad, rodillos de mezcla, extrusores, mezcladores intensivos o similares.
- 50 La composición de resina de la presente invención puede ser moldeada en artículos moldeados deseados tales como películas, láminas, tubos, botellas, tazas y similares, mediante máquinas de moldeo por extrusión en estado fundido conocidas públicamente, máquinas de moldeo por compresión, máquinas de moldeo por transferencia, máquinas de moldeo por inyección, máquinas de moldeo rotatorio, máquinas de moldeo por inmersión y similares. La temperatura de extrusión para el moldeo está, de manera general, en el intervalo de 170 a 350°C, aunque se selecciona adecuadamente dependiendo del tipo de poliolefina (A) que constituye la composición de resina de la presente invención, los índices de fusión de la poliolefina (A) y el EVOH (B), la relación de composición de poliolefina (A) y EVOH (B), o el tipo de máquina de moldeo y similares.

5 Cuando la composición de resina de la presente invención se usa como construcción en capas de una estructura multicapas que contiene la capa de poliolefina y la capa de EVOH, la estructura multicapas puede tener cualquier construcción de capas con una o más capas posicionadas en posiciones arbitrarias. Tales construcciones de capas se expresan como en las siguientes construcciones de capas, donde c es la composición de resina de la presente invención, a es poliolefina, b es EVOH, y ad es resina adhesiva. Aquí, la resina de poliolefina modificada, modificada con ácidos carboxílicos insaturados o derivados de los mismos, se puede usar preferiblemente como ad.

3 capas: a/c/b

4 capas: c/b/ad/a, a/c/ad/b

5 capas: c/ad/b/ad/c, a/c/bad/a, a/c/b/c/a

10 6 capas: a/c/ad/b/ad/a

7 capas: a/c/ad/b/ad/c/a

15 En estas estructuras multicapas, la composición de resina de la presente invención se puede sustituir por desechos mezclados en estado fundido de la estructura multicapas. Además de la estructura multicapas, se pueden mezclar y mezclar en estado fundido desechos de otros moldeos de poliolefina. Por lo tanto, en el caso en que se use una capa ad en tales estructuras multicapas, la composición de resina de la presente invención contendrá necesariamente ad como constituyente.

Como las estructuras multicapas de la construcción de capas contienen un EVOH que tiene una alta propiedad de barrera para los gases, estas son útiles como materiales de envasado para productos alimenticios, productos medicinales y dispositivos médicos, y similares, que requieran altas propiedades de barrera para los gases.

20 Como método de formación de multicapas, el moldeo por co-extrusión es un método favorable. En este método, se usan varios extrusores independientes que corresponden al número de tipos de capas de resina, y las resinas fundidas en cada extrusor son simultáneamente co-extruidas para formar una estructura de capas laminadas. Otros métodos aplicables son métodos de formación de multicapas que incluyen revestimiento por extrusión y laminación en seco, y similares. Además, se pueden obtener artículos moldeados que tienen excelentes propiedades mecánicas y excelentes propiedades de barrera para los gases realizando el estiramiento en el artículo moldeado aislado de la composición de resina de la presente invención, o las estructuras multicapas que contienen la composición de resina de la presente invención por medio de estiramiento monoaxial, estiramiento biaxial, o estiramiento por soplado.

30 Los artículos moldeados obtenidos a partir de la composición de resina de la presente invención tienen apariencias nítidas, y tienen excelentes propiedades mecánicas y excelentes propiedades de barrera para los gases, ya que el EVOH en la composición de resina de la presente invención está uniformemente disperso, con su agregación a nivel de microescala suprimida. Por tanto, estos artículos son de gran valor industrial.

Ejemplos

35 En lo que sigue, la presente invención será explicada en mayor detalle mediante ejemplos. En los siguientes ejemplos de preparación, ejemplos y ejemplos comparativos, "parte" significa "parte en masa" a menos que se especifique de otro modo.

Método de determinación cuantitativa del compuesto de polieno conjugado (D) mezclado en EVOH

40 La cantidad de compuesto de polieno conjugado (D) en EVOH se determinó cuantitativamente de la siguiente manera. En este método, un EVOH que contenía compuesto de polieno conjugado (D) se pulverizó y se cribó a través de un tamiz de malla 100 para eliminar las partículas bastas. Una porción de 10 g de este polvo se sometió a extracción Soxhlet durante 48 horas con 100 ml de cloroformo. La cantidad de compuesto de polieno conjugado en el líquido de extracción se determinó por cromatografía líquida de alta resolución usando curvas de calibración preparadas con el patrón de referencia de cada compuesto de polieno conjugado.

Análisis NMR

45 Diversas mezclas maestras que contenían EVAc (E) y S-EVOH (F), preparadas según los ejemplos de preparación descritos más adelante, se disolvieron individualmente en un disolvente mixto de o-diclorobenceno/o-diclorobenceno-d₄ 80/20 (relación de volumen) a una concentración de 5% en masa. Se realizó una medición con ¹H-NMR (500 MHz, temperatura de medición = 120°C, número de acumulación = 1024 veces, TMS, δ (ppm)). La relación de fuerza de señal entre Ja y Jb se calculó midiendo las relaciones de área de la señal Jb a alrededor de 3,58 ppm (que deriva de átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono a los que están unidos los grupos hidroxilo), y la señal Ja a alrededor de 5,05 ppm (que deriva de átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono a los que están unidos los grupos acetoxi).

Ejemplo de preparación 1

(1) 2000 partes de EVOH que tenía un contenido de etileno de 32% en moles, que tenía un grado de saponificación de 99,8% en moles, y una viscosidad limitante $[\eta]_{ph}$ de 0,092 l/g medida a 30°C usando una mezcla líquida de agua/fenol = 15/85 (relación de masas) como disolvente, se añadieron a 18000 partes de un disolvente mixto de agua/metanol = 40/60 (relación de masas) y se disolvieron completamente agitando durante 6 horas a 60°C. A esta disolución, se le añadieron 2 partes de ácido sórbico como compuesto de polieno conjugado (D) y se disolvieron completamente agitando durante 1 hora adicional a 60°C para obtener una disolución de EVOH que contenía ácido sórbico. Esta disolución de EVOH se extruyó de manera continua en un lote de coagulación de agua/metanol = 5/95 (relación de masas) a 0°C a través de una boquilla de 4 mm de diámetro para coagular el EVOH en forma de hebra. Después, esta hebra se introdujo en un peletizador para obtener astillas de EVOH porosas.

(2) Las astillas de EVOH porosas obtenidas en (1) anteriormente se enjuagaron consecutivamente con 2000 partes de una disolución acuosa de ácido acético al 0,1% en masa y después con 2000 partes de agua desionizada por intercambio iónico a 20°C seguido de inmersión durante 4 horas en 2000 partes de una disolución acuosa de ácido bórico al 0,092% a 20°C por 100 partes de las astillas. Se retiró el agua de las astillas de EVOH y se aislaron de la disolución y se secaron durante 4 horas en un secador de aire caliente a 80°C, seguido de un secado durante 16 horas a 100°C para obtener astillas de EVOH. Las astillas de EVOH obtenidas contenían 0,11 partes de ácido bórico y 0,01 partes de ácido sórbico por 100 partes de EVOH.

El índice de fusión de este EVOH fue 1,6 g/10 minutos (ASTM-D1238, medido a 190°C, bajo una carga de 2160 g). Esta astilla de EVOH se llama EVOH (B1).

20 Ejemplo de preparación 2

Se obtuvo un EVOH (B2) que contenía 0,05 partes de β -mirceno por 100 partes de EVOH de la misma manera que en el Ejemplo de Preparación 1, excepto por el uso de 2 partes de β -mirceno en lugar de las 2 partes de ácido sórbico en el Ejemplo de preparación 1 (1) como compuesto de polieno conjugado (D).

Ejemplo de preparación 3

25 Se obtuvo un EVOH (B3) de la misma manera que en el Ejemplo de Preparación 1, excepto que no se añadió ácido sórbico a la disolución de EVOH en agua/metanol en el Ejemplo de preparación 1 (1).

Ejemplo de preparación 4

30 Se obtuvo un EVOH (B4) que contenía 0,002 partes de ácido sórbico por 100 partes de EVOH de la misma manera que en el Ejemplo de Preparación 1, excepto por cambiar la cantidad de ácido sórbico añadida a la disolución de EVOH en agua/metanol de 2 partes a 0,4 partes en el Ejemplo de preparación 1 (1).

Ejemplo de preparación 5

Se obtuvo un EVOH (B5) que contenía 0,0032 partes de ácido sórbico por 100 partes de EVOH de la misma manera que en el Ejemplo de Preparación 1, excepto por cambiar la cantidad de ácido sórbico añadida a la disolución de EVOH en agua/metanol de 2 partes a 0,4 partes en el Ejemplo de preparación 1 (1).

35 Ejemplo de preparación 6

(1) Se obtuvieron astillas de EVOH porosas de la misma manera que en el Ejemplo de Preparación 1, excepto que se usó un EVOH que tenía un contenido de etileno de 32% en moles, que tenía un grado de saponificación de 99,8% en moles, y una viscosidad limitante $[\eta]_{ph}$ de 0,112 l/g medida a 30°C usando una mezcla líquida de agua/fenol = 15/85 (relación de masas) como disolvente.

40 (2) Las astillas de EVOH porosas obtenidas en (1) anteriormente se enjuagaron consecutivamente con 2000 partes de una disolución acuosa de ácido acético al 0,1% en masa y agua desionizada por intercambio iónico de la misma manera que en el Ejemplo de Preparación 1 (2), y después se secaron de la misma manera que en el Ejemplo de Preparación 1 (2) sin sumergir en disolución acuosa de ácido bórico. De esta manera, se obtuvo el EVOH (B6). El índice de fusión de este EVOH (ASTM-D1238, medido a 190°C, bajo una carga de 2160 g) fue 1,5 g/10 minutos.

45 Ejemplo de preparación 7

50 Se mezclaron en seco 40 partes de polietileno de baja densidad (LDPE, índice de fusión 1,5 g/10 minutos (ASTM-D1238, medido a 190°C), en lo sucesivo, simplemente "LDPE"), 2 partes de estearato de calcio, que es una sal metálica de ácido graso superior (C), 57,74 partes de EVAc (en lo sucesivo, simplemente "EVAc (E1)"), con unidades acetato de vinilo de 7,0% en moles y un índice de fusión de 2,7 g/10 minutos (ASTM-D1238, medido a 190°C, bajo una carga de 2160 g), y 2,26 partes de un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (en lo sucesivo, "S-EVOH (F1)") que tiene un contenido de etileno de 89% en moles, un grado de saponificación de unidades acetato de vinilo de 97% en moles y un índice de fusión de 5,1 g/10 minutos (ASTM-D1238, medido a 190°C, bajo una carga de 2160 g). La mezcla resultante se peletizó después de mezclar en estado fundido en un

- 5 extrusor co-rotatorio de doble husillo que tenía un diámetro de 30 mm (TEX-30N (nombre comercial), fabricado por Japan Steel Works, Ltd.) a una temperatura de extrusión de 200°C para obtener una mezcla maestra (MB1). Según el análisis NMR de esta mezcla maestra (MB1), la relación de fuerza de señal (Ja:Jb) entre la señal Ja que deriva de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono a los que está unido el grupo acetoxi, y la señal Jb que deriva de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono a los que está unido el grupo hidroxilo, fue 94,0:6,0.
- Ejemplo de preparación 8
- 10 En el Ejemplo de preparación 7, se añadieron además 2 partes de $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, que es una hidrotalcita (G), por mezcla en seco. La mezcla resultante se peletizó de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 7. Así, se obtuvo una mezcla maestra (MB2).
- Ejemplo de preparación 9
- Se repitió la peletización de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 7, excepto que no se añadió EVAc (E1) ni S-EVOH (F1) en el Ejemplo de preparación 7. Así, se obtuvo la mezcla maestra (MB3).
- Ejemplo de preparación 10
- 15 Se repitió la peletización de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 7, excepto que no se añadió estearato de calcio en el Ejemplo de preparación 7. Así, se obtuvo la mezcla maestra (MB4).
- Ejemplo de preparación 11
- 20 Se repitió la peletización de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 7, excepto que se usaron 60 partes de EVAc (E1), en lugar de 57,74 partes de EVAc (E1) y 2,26 partes de S-EVOH (F1) en el Ejemplo de preparación 7. Así, se obtuvo la mezcla maestra (MB5).
- Ejemplo de preparación 12
- Se repitió la peletización de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 7, excepto que se usaron 2 partes de estearato de magnesio como sal metálica de ácido graso superior (C) en lugar de 2 partes de estearato de calcio en el Ejemplo de preparación 7. Así, se obtuvo la mezcla maestra (MB6).
- 25 Ejemplo de preparación 13
- Se repitió la peletización de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 7, excepto que la cantidad añadida de EVAc (E1) se cambió de 57,74 partes a 13,47 partes, y la de S-EVOH (F1) se cambió de 2,26 partes a 0,53 partes en el Ejemplo de preparación 7. Así, se obtuvo la mezcla maestra (MB7). Según el análisis NMR de esta mezcla maestra (MB7), la relación de fuerza de señal (Ja:Jb) entre la señal Ja que deriva de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono a los que está unido el grupo acetoxi, y la señal Jb que deriva de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono a los que está unido el grupo hidroxilo, fue 94,0:6,0.
- 30 Ejemplo de preparación 14
- Se repitió la peletización de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 7 en la mezcla obtenida mezclando en seco 2 partes de estearato de calcio, que es una sal metálica de ácido graso superior (C), 57,74 partes de EVAc (E1) y 2,26 partes de S-EVOH (F1) en el Ejemplo de preparación 7. Así, se obtuvo la mezcla maestra (MB8). Según el análisis NMR de esta mezcla maestra (MB8), la relación de fuerza de señal (Ja:Jb) entre la señal Ja que deriva de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono a los que está unido el grupo acetoxi, y la señal Jb que deriva de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono a los que está unido el grupo hidroxilo, fue 94,0:6,0.
- 35 Ejemplo de preparación 15
- Se repitió la peletización de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 7, excepto que se usaron 60 partes de S-EVOH (F1) en lugar de 57,74 partes de EVAc (E1) y 2,26 partes de S-EVOH (F1) en el Ejemplo de preparación 7. Así, se obtuvo la mezcla maestra (MB9).
- 40 Ejemplo 1
- 45 Como poliolefina (A), se usó polipropileno {índice de fusión 5,4 g/10 minutos (ASTM-D1238, medido a 230°C), en lo sucesivo "PP"}. Se mezclaron en seco 88 partes del PP, 10 partes de EVOH (B1), y 5,1 partes de la mezcla maestra (MB1) para obtener una mezcla. La composición de esta mezcla fue 88 partes de PP, que es una poliolefina (A), 2 partes de LDPE, 10 partes de EVOH (B), 0,1 partes de estearato de calcio, que es una sal metálica de ácido graso superior (C), 0,001 partes de ácido sórbico, que es un compuesto de polieno conjugado (D), 2,88 partes de EVAc (E1), y 0,12 partes de S-EVOH (F1). Usando un extrusor de husillo único que tenía un diámetro de 20 mm (Laboplastmill – fabricado por Toyo Seiki, Co.) y un extrusor de boquilla en T de 300 mm de ancho, se preparó a
- 50

- 5 partir de esta mezcla una película de capa única, de 40 μm de grosor. La temperatura de preparación de la película fue 190 a 230°C en el extrusor, y 220°C en la boquilla. La rotación del husillo fue 40 rpm, y el volumen de descarga fue 0,95 kg/hora. Se tomó una muestra de aproximadamente 50 m de la película 1 hora después de poner la mezcla en la tolva del extrusor. Sobre la parte central de la muestra de película, se dibujó un cuadrado, de 10 cm por 10 cm, y el número de agregados de EVOH, de aproximadamente 200 μm o más de diámetro (el diámetro máximo) en este cuadrado se contó usando la luz de fondo de una lámpara fluorescente de mesa. Este recuento se hizo a un intervalo de 20 cm, con un total de 100 posiciones a lo largo de la longitud de la muestra de película. Se calculó que la media de recuentos de agregados de EVOH por 100 cm^2 era 0,10 piezas.

Ejemplo 2

- 10 Se obtuvo la mezcla mezclada en seco de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 10 partes de EVOH (B2) que contenían β -mirceno en lugar de 10 partes de EVOH (B1) que contenían ácido sórbico en el Ejemplo 1. Se preparó una película de capa única a partir de esta mezcla y después los agregados de EVOH en la película obtenida se contaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. El resultado fue 0,12 piezas por 100 cm^2 .

Ejemplo 3

- 15 Se obtuvo la mezcla mezclada en seco de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se mezclaron en seco 5,2 partes de la mezcla maestra (MB2) que contenía una hidrotalcita (G) en lugar de 5,4 partes de la mezcla maestra (MB1) en el Ejemplo 1. Se preparó una película de capa única a partir de esta mezcla y después los agregados de EVOH en la película obtenida se contaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. El resultado fue 0,04 piezas por 100 cm^2 .

Ejemplo comparativo 1

En el procedimiento del Ejemplo 1, se mezclaron en seco 90 partes de PP, y 10 partes de EVOH (B3) que no contenían compuestos de polieno conjugado (D). Se preparó una película de capa única a partir de esta mezcla y después los agregados de EVOH en la película obtenida se contaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. El resultado fue 100 piezas o más por 100 cm^2 .

Ejemplo comparativo 2

- 25 Se preparó una película de capa única de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 5,0 partes de la mezcla maestra (MB4) que no contenía estearato de calcio, que es una sal metálica de ácido graso superior (C), en lugar de 5,1 partes de la mezcla maestra (MB1) en el Ejemplo 1. Se preparó una película de capa única a partir de esta mezcla y después los agregados de EVOH en la película obtenida se contaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. El resultado fue 7,51 piezas por 100 cm^2 .

Ejemplo comparativo 3

- 35 Se preparó una película de capa única de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 2,1 partes de la mezcla maestra (MB3) que no contenía EVAc (E1) ni S-EVOH (F1) en lugar de 5,1 partes de la mezcla maestra (MB1) en el Ejemplo 1. Se preparó una película de capa única a partir de esta mezcla y después los agregados de EVOH en la película obtenida se contaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. El resultado fue 6,12 piezas por 100 cm^2 .

Ejemplo comparativo 4

- 40 Se preparó una película de capa única de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 5,1 partes de la mezcla maestra (MB5) que no contenía S-EVOH (F1) en lugar de 5,1 partes de la mezcla maestra (MB1) en el Ejemplo 1. Se preparó una película de capa única a partir de esta mezcla y después los agregados de EVOH en la película obtenida se contaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. El resultado fue 4,33 piezas por 100 cm^2 .

Ejemplo 4

- 45 Se preparó una película de capa única de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se mezclaron en seco en el Ejemplo 1 60 partes de PP; 30 partes de EVOH (B5); y 5,1 partes de la mezcla maestra (MB1) que contenía estearato de calcio, que es una sal metálica de ácido graso superior (C), EVAc (E1), y S-EVOH (F1). Se preparó una película de capa única a partir de esta mezcla y después los agregados de EVOH en la película obtenida se contaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. El resultado fue 0,27 piezas por 100 cm^2 .

Ejemplo 5

- 50 Se preparó una película de capa única de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 10 partes de EVOH (B6) que no contenía ácido bórico, en lugar de 10 partes de EVOH (B1) en el Ejemplo 1. Se preparó una película de capa única a partir de esta mezcla y después los agregados de EVOH en la película obtenida se contaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. El resultado fue 0,45 piezas por 100 cm^2 .

Ejemplo 6

5 Se preparó una película de capa única de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 5,1 partes de la mezcla maestra (MB6) que contenía estearato de magnesio, en lugar de 5,1 partes de la mezcla maestra (MB1) que contenía estearato de calcio en el Ejemplo 1. Se preparó una película de capa única a partir de esta mezcla y después los agregados de EVOH en la película obtenida se contaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. El resultado fue 0,13 piezas por 100 cm².

Ejemplo comparativo 5

10 Se preparó una película de capa única de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 10 partes de EVOH (B3) que no contenía compuestos de polieno conjugado (D), en lugar de 10 partes de EVOH (B1) en el Ejemplo 1. Se preparó una película de capa única a partir de esta mezcla y después los agregados de EVOH en la película obtenida se contaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. El resultado fue 0,80 piezas por 100 cm².

Ejemplo comparativo 6

15 Se preparó una película de capa única de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se mezclaron en seco en el Ejemplo 1 48 partes de PP, 50 partes de EVOH (B4), y 5,1 partes de la mezcla maestra (MB1). Se preparó una película de capa única a partir de esta mezcla y después los agregados de EVOH en la película obtenida se contaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. El resultado fue 3,54 piezas por 100 cm².

Ejemplo comparativo 7

20 Se mezclaron en seco 88 partes de PP, 10 partes de EVOH (B1) que contenía compuestos de polieno conjugado (D), y 5,1 partes de la mezcla maestra (MB1), y después se mezclaron en seco adicionalmente con 19,9 partes de estearato de calcio. Se intentó preparar una película de capa única usando esta mezcla de la misma manera que en el Ejemplo 1. Sin embargo, el estearato de calcio en forma líquida, que se había separado de las resinas, se filtró fuera de una pieza de labio de la boquilla T y se formaron muchos agujeros en la superficie de la película, y por lo tanto el recuento de agregados de EVOH no fue posible.

Ejemplo 7

25 Se preparó una película de capa única de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 2,8 partes de la mezcla maestra (MB7), en lugar de 5,1 partes de la mezcla maestra (MB1) en el Ejemplo 1. Se preparó una película de capa única a partir de esta mezcla y después los agregados de EVOH en la película obtenida se contaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. El resultado fue 0,31 piezas por 100 cm².

Ejemplo 8

30 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 para preparar una mezcla en seco, excepto que se usó EVOH (B3) que no contenía compuesto de polieno conjugado (D) en lugar de 10 partes de EVOH (B1) en el Ejemplo 1. A la mezcla así obtenida, se mezcló en seco ácido sórbico, que es un compuesto de polieno conjugado (D), en 0,001 partes en relación a 10 partes de EVOH (B3). Usando la mezcla obtenida, se preparó una película de capa única de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados mostraron el recuento de agregados de EVOH de 0,25 piezas por 100 cm².

Ejemplo 9

40 Se preparó una película de capa única de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 88 partes de polietileno de alta densidad (índice de fusión 0,9 g/10 minutos (ASTM-D1238, medido a 190°C, en lo sucesivo, "HDPE") en lugar de 88 partes de PP como poliolefina (A) en el Ejemplo 1. Se preparó una película de capa única a partir de esta mezcla y después los agregados de EVOH en la película obtenida se contaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. El resultado fue 0,18 piezas por 100 cm².

Ejemplo comparativo 8

45 En el procedimiento del Ejemplo 1, se mezclaron en seco 88 partes de PP, 10 partes de EVOH (B3) que no contenía compuesto de polieno conjugado (D) y 5,1 partes de la mezcla maestra (MB1). A la mezcla así obtenida, se le añadieron 5 partes de ácido sórbico, que es un compuesto de polieno conjugado (D), y se mezcló en seco adicionalmente para preparar una mezcla uniforme. Usando esta mezcla, se preparó una película de capa única de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados mostraron un recuento de agregados de EVOH de 100 piezas o más por 100 cm².

Ejemplo comparativo 9

50 Se preparó una película de capa única de la misma manera que en el Ejemplo 9, excepto que se usaron 90 partes de HDPE y la mezcla maestra (MB1) no se añadió en el Ejemplo 9. Se preparó una película de capa única a partir de esta mezcla y después los agregados de EVOH en la película obtenida se contaron de la misma manera que en

el Ejemplo 1. El resultado fue 4,56 piezas por 100 cm².

Ejemplo 10

5 La mezcla mezclada en seco se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 90 partes de PP y 3,1 partes de la mezcla maestra (MB8), en lugar de 88 partes de PP y 5,1 partes de la mezcla maestra (MB1) en el Ejemplo 1. Se preparó una película de capa única a partir de esta mezcla y después los agregados de EVOH en la película obtenida se contaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. El resultado fue 0,11 piezas por 100 cm².

Ejemplo comparativo 10

10 Se preparó una película de capa única de la misma manera que en el Ejemplo 9, excepto que se usaron 5,1 partes de la mezcla maestra (MB9) que no contenía EVAc (E1), en lugar de 5,1 partes de la mezcla maestra (MB1) en el Ejemplo 1. Se preparó una película de capa única a partir de esta mezcla y después los agregados de EVOH en la película obtenida se contaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. El resultado fue 0,87 piezas por 100 cm².

Ejemplo 11

15 Se realizó un ensayo de preparación de película por co-extrusión que incluía las capas de la composición de resina de la presente invención, usando los siguientes cuatro tipos de equipos de preparación de películas coladas por co-extrusión de 7 capas.

Extrusor (1): husillo único, diámetro de husillo 65 mm, L/D=22, para la capa de poliolefina exterior

Extrusor (2): husillo único, diámetro de husillo 40 mm, L/D=26, para la composición de resina de esta presente invención

20 Extrusor (3): husillo único, diámetro de husillo 40 mm, L/D=22, para resinas adhesivas

Extrusor (4): husillo único, diámetro de husillo 40 mm, L/D=26, para EVOH

25 La preparación de películas por co-extrusión se realizó alimentando PP en el Extrusor (1), una mezcla de 88 partes de PP, 10 partes de EVOH (B1), y 5,1 partes de la mezcla maestra (MB1) preparada por mezcla en seco de la misma manera que en el Ejemplo 1, en el Extrusor (2), una resina adhesiva de polipropileno modificada con anhídrido de ácido maleico (ADMER QF-500 (nombre comercial), fabricada por Mitsui Chemical, Inc.) en el Extrusor (3), y EVOH (B1) en el Extrusor (4) respectivamente. La temperatura de extrusión fue 200 a 240°C para el Extrusor (1), 160 a 220°C para el Extrusor (2), 160 a 230°C para el Extrusor (3), 170 a 210°C para el Extrusor (4), y 220°C para el bloque de alimentación y la boquilla. El objetivo para la composición de película multicapas preparada y el grosor fueron: PP/composición de resina de la presente invención/resina adhesiva/EVOH/resina adhesiva/composición de resina de la presente invención/PP – 30/15/2,5/5/2,5/15/30 μm, un total de 100 μm de grosor, hecha de cuatro tipos y siete capas.

30 Según la observación de la apariencia del muestreo de película de la película multicapas 2 horas después del inicio de la preparación de la película, se concluyó que la película multicapas obtenida no presenta ningún problema para la aplicación práctica, con apenas ninguna apariencia deteriorada atribuible a la agregación de EVOH.

35 Ejemplo comparativo 11

Se obtuvo una película multicapas de la misma manera que en el Ejemplo 11, excepto que la mezcla usada para alimentar el Extrusor (2) en el Ejemplo 11 se sustituyó por la mezcla usada en el Ejemplo Comparativo 1 preparada mezclando en seco 90 partes de PP y 10 partes de EVOH (B3). La película multicapas obtenida mostró claramente una apariencia deficiente debido a agregados de EVOH a un nivel inadecuado para la aplicación práctica.

40 Ejemplo comparativo 12

45 Se obtuvo una película multicapas de la misma manera que en el Ejemplo 11, excepto que la mezcla usada para alimentar el Extrusor (2) en el Ejemplo 11 se sustituyó por la mezcla usada en el Ejemplo Comparativo 5 preparada mezclando en seco 88 partes de PP, 10 partes de EVOH (B3) que no contenía compuestos de polieno conjugado (D), y 5,1 partes de la mezcla maestra (MB1) que contenía estearato de calcio, que es una sal metálica de ácido graso superior (C), EVAc (E1), y S-EVOH (F1). Aunque la apariencia de la película multicapas obtenida fue mejor que la de la película multicapas del Ejemplo Comparativo 11, todavía mostró una apariencia algo deficiente debido a agregados de EVOH a un nivel inadecuado para la aplicación práctica.

Ejemplo comparativo 13

50 Se obtuvo una película multicapas de la misma manera que en el Ejemplo 11, excepto que la mezcla usada para alimentar el Extrusor (2) en el Ejemplo 11 se sustituyó por la mezcla usada en el Ejemplo Comparativo 3 preparada mezclando en seco 88 partes de PP, 10 partes de EVOH (B1), y 2,1 partes de la mezcla maestra (MB3) que no

contenía EVAc (E1) ni S-EVOH (F1). Aunque la apariencia de la película multicapas obtenida fue mejor que la de la película multicapas del Ejemplo Comparativo 11, todavía mostró una apariencia algo deficiente debido a agregados de EVOH a un nivel inadecuado para la aplicación práctica.

Ejemplo comparativo 14

- 5 Se obtuvo una película multicapas de la misma manera que en el Ejemplo 11, excepto que la mezcla usada para alimentar el Extrusor (2) en el Ejemplo 11 se sustituyó por la mezcla usada en el Ejemplo Comparativo 2 preparada mezclando en seco 88 partes de PP, 10 partes de EVOH (B1) y 5,0 partes de la mezcla maestra (MB4) que no contenía sales metálicas de ácidos grasos superiores (C). Aunque la apariencia de la película multicapas obtenida fue mejor que la de la película multicapas del Ejemplo Comparativo 11, todavía mostró una apariencia algo deficiente debido a agregados de EVOH a un nivel inadecuado para la aplicación práctica.
- 10

Ejemplo 12

- 15 Se obtuvo una película multicapas de la misma manera que en el Ejemplo 11, excepto que la mezcla usada para alimentar el Extrusor (2) en el Ejemplo 11 se sustituyó por la mezcla usada en el Ejemplo 3 preparada mezclando en seco 88 partes de PP, 10 partes de EVOH (B1), y 5,2 partes de la mezcla maestra (MB2) que contenía una hidrotalcita (G). La apariencia de la película multicapas obtenida fue incluso mejor que la de la película multicapas del Ejemplo 11, sin apariencia deficiente debida a agregados de EVOH.

Los resultados de cada Ejemplo y Ejemplo Comparativo se resumen en la Tabla 1 y la Tabla 2.

Tabla 1

	Polioléfina (A)				EVOH (B)		Sal metálica de ácido graso superior (C)		Compuesto de polieno conjugado (D)		EVAc (E)	S-EVOH (F)	Hidrot alcita (G)	Relación de fuerza NMR, Ja:Jb	Recuento de agregados de EVOH (por 100 cm ²)
	Tipo	Cant.	Tipo	Cant.	Tipo	Cant.	Tipo	Cant. ¹⁾	Tipo	Cant. ¹⁾					
EJ. 1	PP	88	LDPE	2	(B1)	10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ác. sórbico	2,88	0,12		94,0:6,0	0,10
EJ. 2	PP	88	LDPE	2	(B2)	10	0,1	Estearato de calcio	0,005	β-mirceno	2,88	0,12		94,0:6,0	0,12
EJ. 3	PP	88	LDPE	2	(B1)	10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ác. sórbico	2,88	0,12	0,1 ²⁾	94,0:6,0	0,04
EJ. 4	PP	68	LDPE	2	(B5)	30	0,1	Estearato de calcio	0,00096	ác. sórbico	2,88	0,12		94,0:6,0	0,27
EJ. 5	PP	88	LDPE	2	(B6)	10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ác. sórbico	2,88	0,12		94,0:6,0	0,45
EJ. 6	PP	88	LDPE	2	(B1)	10	0,1	Estearato de mag.	0,001	ác. sórbico	2,88	0,12		94,0:6,0	0,13
EJ. 7	PP	88	LDPE	2	(B1)	10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ác. sórbico	0,672	0,028		94,0:6,0	0,31
EJ. 8	PP	88	LDPE	2	(B3)	10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ác. sórbico	2,88	0,12		94,0:6,0	0,25
EJ. 9	HDPE	88	LDPE	2	(B1)	10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ác. sórbico	2,88	0,12		94,0:6,0	0,18
EJ. 10	PP	90			(B1)	10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ác. sórbico	2,88	0,12		94,0:6,0	0,11
EJ. Comparativo 1	PP	90			(B3)	10	-	-	-	-	-	-		-	>100
EJ. Comparativo 2	PP	88	LDPE	2	(B1)	10	-	-	0,001	ác. sórbico	2,88	0,12		94,0:6,0	7,51
EJ. Comparativo 3	PP	88	LDPE	2	(B1)	10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ác. sórbico	-	-		-	6,12
EJ. Comparativo 4	PP	88	LDPE	2	(B1)	10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ác. sórbico	3	-		100:0	4,33

EJ. Comparativo 5	PP	88	LDPE	2	(B3)	10	Estearato de calcio	0,1	-	-	2,88	0,12	94,0:6,0	0,80
EJ. Comparativo 6	PP	48	LDPE	2	(B4)	50	Estearato de calcio	0,1	ác. sórbico	0,001	2,88	0,12	94,0:6,0	3,54
EJ. Comparativo 7	PP	88	LDPE	2	(B1)	10	Estearato de calcio	20	ác. sórbico	0,001	2,88	0,12	94,0:6,0	- ³⁾
EJ. Comparativo 8	PP	88	LDPE	2	(B3)	10	Estearato de calcio	0,1	ác. sórbico	5	2,88	0,12	94,0:6,0	>100
EJ. Comparativo 9	HDPE	90			(B1)	10	-	-	ác. sórbico	0,001	-	-	-	4,56
EJ. Comparativo 10	PP	88	LDPE	2	(B1)	10	Estearato de calcio	0,1	ác. sórbico	0,001	-	3	3,0:97,0	0,87

1) Partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B)

2) Hidrotalcita: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$

3) La preparación de la película fue imposible debido a formación de espuma

Tabla 2

	Polioléfina (A)				EVOH (B)		Sal metálica de ácido graso superior (C)		Compuesto de polieno conjugado (D)		EVAC (E)	S-EVOH (F)	Hidrotalcita (G)	Relación de fuerza a NMR, Ja, Jb	Apariencia de la superficie de la película ³⁾
	Tipo	Cant.	Tipo	Cant.	Tipo	Cant.	Tipo	Cant. ¹⁾	Tipo	Cant. ¹⁾					
EJ. 11	PP	88	LDPE	2	(B1)	10		Estearato de calcio	0,1	ác. sórbico	0,001	0,12		94,0: 6,0	B
EJ. 12	PP	88	LDPE	2	(B1)	10		Estearato de calcio	0,1	ác. sórbico	0,001	0,12	0,1 ²⁾	94,0: 6,0	A
EJ. Comparativo 11	PP	90			(B3)	10		-	-	-	-	-			D
EJ. Comparativo 12	PP	88	LDPE	2	(B3)	10		Estearato de calcio	0,1	-	-	0,12		94,0: 6,0	C
EJ. Comparativo 13	PP	88	LDPE	2	(B1)	10		Estearato de calcio	0,1	ác. sórbico	0,001	-			C
EJ. Comparativo 14	PP	88	LDPE	2	(B1)	10		-	-	ác. sórbico	0,001	0,12		94,0: 6,0	C

1) Partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B)

2) Hidrotalcita: $Mg_3Al_2(OH)_6CO_3 \cdot 4H_2O$

3) A : No se encontraron anomalías en la apariencia.

B : No se encontraron sustancialmente anomalías en la apariencia, por ello prácticamente aceptable

C : Se encontraron algunas anomalías en la apariencia, por ello problemática en la práctica.

D : Se encontraron claramente anomalías en la apariencia, por ello problemática en la práctica.

5 La presente invención se refiere a una composición de resina que comprende: poliolefina (A); EVOH (B); sal metálica de ácido graso superior (C) que tiene 8 a 22 átomos de carbono; compuesto de polieno conjugado (D) que tiene un punto de ebullición de 20°C o superior; EVAc (E); y S-EVOH (F), en donde la relación de masa (A:B) de poliolefina (A) y EVOH (B) es 60:40 a 99,9:0,1, la cantidad de sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) está en el intervalo de 0,0001 a 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de poliolefina (A) y EVOH (B), la cantidad de compuesto de polieno conjugado (D) está en el intervalo de 0,000001 a 1 parte en masa por 100 partes en masa del total de poliolefina (A) y EVOH (B), y la cantidad total de EVAc (E) y copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F) es 0,3 partes en masa o más por 100 partes en masa del total de poliolefina (A) y EVOH (B).
10 Usando esta composición, se puede impedir una apariencia deficiente causada por la agregación de EVOH y anomalías de flujo atribuibles a la agregación, y se pueden obtener artículos moldeados que tiene una excelente apariencia.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina, que comprende:
- 5 una poliolefina (A) seleccionada del grupo que consiste en: polietileno; copolímeros basados en etileno preparados por copolimerización de etileno y α -olefinas o ésteres acrílicos; polipropileno; copolímeros basados en propileno preparados por copolimerización de propileno y α -olefinas; polipropilenos modificados mezclados con polímeros basados en caucho; poli(1-buteno), poli(4-metil-1-penteno), poliolefinas modificadas preparadas haciendo reaccionar las poliolefinas enumeradas anteriormente con anhídrido maleico; y resinas de ionómero;
- un copolímero de etileno y acetato de vinilo saponificado (B) que tiene un contenido de etileno de 20 a 65% en moles y que tiene un grado de saponificación de unidades acetato de vinilo de 96% o más;
- 10 una sal metálica de ácido graso superior (C) que tiene 8 a 22 átomos de carbono;
- un compuesto de polieno conjugado (D) que tiene un punto de ebullición de 20°C o superior;
- un copolímero de etileno-acetato de vinilo (E); y
- un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F) que tiene un contenido de etileno de 68 a 98% en moles y que tiene un grado de saponificación de unidades acetato de vinilo de 20% o más, en donde
- 15 la relación de masas (A:B) de la poliolefina (A) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) es 60:40 a 99,9:0,1,
- la cantidad de las sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) está en el intervalo de 0,0001 a 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B),
- 20 la cantidad de compuesto de polieno conjugado (D) está en el intervalo de 0,000001 a 1 parte en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B), y
- la cantidad total del copolímero de etileno-acetato de vinilo (E) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F) es 0,3 partes en masa o más por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B).
- 25 2. La composición de resina según la reivindicación 1, en la que la relación de masas (E:F) del copolímero de etileno-acetato de vinilo (E) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F) es 99,9:0,1 a 70,0:30,0.
3. La composición de resina según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que se prepara una mezcla maestra de antemano mezclando en estado fundido la sal metálica de ácido graso superior (C) que tiene 8 a 22 átomos de carbono, el copolímero de etileno-acetato de vinilo (E), y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F), y en donde la composición de resina se obtiene mezclando en estado fundido la mezcla maestra, la poliolefina (A), el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B), y el compuesto de polieno conjugado (D) que tiene un punto de ebullición de 20°C o superior.
- 30 4. La composición de resina según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que se prepara una mezcla maestra de antemano mezclando en estado fundido la poliolefina (A), la sal metálica de ácido graso superior (C) que tiene 8 a 22 átomos de carbono, el copolímero de etileno-acetato de vinilo (E), y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F), y en donde la composición de resina se obtiene mezclando en estado fundido la mezcla maestra, la poliolefina (A), el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B), y el compuesto de polieno conjugado (D) que tiene un punto de ebullición de 20°C o superior.
- 40 5. La composición de resina según la reivindicación 3 o 4, en la que la mezcla maestra analizada por el método de espectroscopia de resonancia magnética nuclear ($^1\text{H-NMR}$) muestra la relación de fuerza de señal (Ja:Jb) de la señal Ja que deriva de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono a los que están unidos los grupos acetoxi, y la señal Jb que deriva de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono a los que están unidos los grupos hidroxilo, en el intervalo de 99,5:0,5 a 70,0:30,0.
- 45 6. La composición de resina según una de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene una hidrotalcita (G) en el intervalo de 0,0001 a 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B).
7. Una estructura multicapas que tiene al menos dos capas que comprenden una capa hecha de la composición de resina según una de las reivindicaciones 1 a 6, y una capa hecha de un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado que tiene un contenido de etileno de 20 a 65% en moles y que tiene un grado de saponificación de las unidades acetato de vinilo de 96% o más.
- 50