

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 666**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/55** (2006.01)

**C08K 3/38** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99970054 .5**

96 Fecha de presentación: **05.10.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **1036652**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.09.2000**

54 Título: **Estructura multicapa y proceso para producirla**

30 Prioridad:  
**07.10.1998 JP 28501098**  
**07.10.1998 JP 28501198**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.08.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.08.2012**

73 Titular/es:  
**KURARAY CO., LTD.**  
**1621 SAKAZU**  
**KURASHIKI-SHI, OKAYAMA 710-8622, JP**

72 Inventor/es:  
**KAWAI, Hiroshi**

74 Agente/Representante:  
**Ungría López, Javier**

**ES 2 386 666 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Estructura multicapa y proceso para producirla

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a estructuras multicapa que se producen por co-extrusión de un fundido multicapa que comprende una capa de una composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico (en lo sucesivo en este documento denominado EVOH) y una capa de resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la misma, y que tiene las ventajas de una estabilidad térmica mejorada (capacidad de trabajado a largo plazo) durante su producción, especialmente para producirlos mediante co-extrusión a altas temperaturas, estabilidad mejorada en moldeo por co-extrusión, especialmente en líneas de moldeo de alta velocidad y adhesividad intercapa mejorada, y también se refiere a un proceso para producirlas, y a composiciones de resina adecuadas para las mismas.

15 **Técnica anterior**

El EVOH es un material polimérico útil que tiene buenas propiedades de barrera para el oxígeno, resistencia a aceite, propiedades antiestáticas y resistencia mecánica, y se usa ampliamente para diversos materiales de envoltura y envasado tales como películas, láminas, recipientes etc. En el caso de que EVOH se use para diversos materiales de envoltura y envasado, habrá que tener en cuenta no solo su capacidad para las aplicaciones pretendidas sino también sus condiciones macroscópicas, incluyendo ligera decoloración, picaduras, ojos de pez, vetas y rugosidad superficial, así como su transparencia.

25 El EVOH tiene algunos problemas. Cuando se moldea en estado fundido, a menudo se decolora y sus piezas moldeadas a menudo tienen picaduras, ojos de pez y vetas, y sus superficies a menudo son rugosas. Para resolver los problemas, se han propuesto diversos métodos, tales como los mencionados a continuación.

30 En general, el EVOH se obtiene por saponificación de un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un álcali cáustico añadido al mismo. Sin embargo, cuando el producto saponificado resultante se moldea directamente en estado fundido, se piroliza fácilmente. Como resultado, su viscosidad en estado fundido se reduce en gran medida y, además, se decolora notablemente. Por lo tanto, usar directamente el producto saponificado es imposible. Para resolver el problema, se han propuesto muchos métodos. Por ejemplo, el EVOH podría mejorarse en algún grado lavándolo completamente con agua o sumergiéndolo en un ácido o una solución ácida, como se describe en la 35 Publicación de Patente Japonesa N° 37664/1971, las Patentes Japonesas Abiertas a Inspección Pública N° 25048/1973, 88544/1976, 88545/1976, la Publicación de Patente Japonesa N° 19242/1980, etc.

Algunos tipos de sales metálicas son extremadamente eficaces para mejorar la estabilidad térmica de EVOH y la adición de una sal metálica al EVOH para mejorar la capacidad de moldeo en estado fundido del EVOH se describe, 40 por ejemplo, en las Patentes Japonesas Abiertas a Inspección Pública N° 954/1977, 955/1977, 41204/1981, etc.

La adición de olefinas, poliolefinas copolimerizadas con un compuesto de tipo vinil silano y similares a EVOH para retirar las vetas de las piezas moldeadas de EVOH debido a su efecto elástico se describe en la Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N° 197138/1991.

45 En la Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N° 66262/1989 (USP 5.118.743), se describe una composición de resina de EVOH que contiene a 5 a 500 ppm, en términos de metal, de una sal de un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica, de 20 a 2000 ppm de una sustancia ácida que tiene un punto de ebullición no menor de 180 °C y de 100 a 2000 ppm de una sustancia ácida que tiene un punto de ebullición no mayor de 120 °C.

50 En esa publicación de patente, el ácido bórico se considera como la sustancia ácida que tiene un punto de ebullición no menor de 180 °C, y el ácido acético es la sustancia ácida que tiene un punto de ebullición no mayor de 120 °C. Sin embargo, estos están entre un gran número de compuestos ejemplificados en la publicación. El contenido de la sal de un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica en la composición de resina mostrado en los ejemplos es 100 ppm 55 o mayor, en términos del metal, y es mucho mayor que el contenido del mismo que puede preferirse para la composición de la presente invención.

60 Cuando la composición de EVOH procesada de acuerdo con el método propuesto se moldea en un proceso de extrusión en estado fundido ordinario (a una temperatura de extrusión mayor de aproximadamente 20 °C que el punto de fusión de EVOH), su capacidad de moldeo podría mejorarse en algún grado. Sin embargo, cuando se moldea en condiciones severas, por ejemplo, a una temperatura mayor de 30 °C o más, especialmente 50 °C o mayor, que el punto de fusión del EVOH, se degrada notablemente en la máquina de moldeo por extrusión. Como resultado, las películas moldeadas tendrán muchos ojos de pez y vetas y sus aspectos son malos. Después de todo, 65 no pudieron obtenerse piezas moldeadas practicables.

La co-extrusión de EVOH con otras resinas termoplásticas para producir estructuras multicapa se ha popularizado. Las estructuras multicapa requieren una adhesividad intercapa entre la capa de EVOH y la capa de resina adyacente para la que, por lo tanto, se necesita un EVOH capaz de asegurar la adhesividad de la intercapa y tener una estabilidad en estado fundido de alto nivel, especialmente mejorada, y estabilidad en estado fundido de larga duración incluso a altas temperaturas. Desde este punto de vista, las propiedades de los diversos tipos de EVOH mencionados anteriormente son insatisfactorios.

En el caso de que el EVOH se extruya y moldee a alta velocidad para asegurar una buena productividad, a menudo es ventajoso reducir su viscosidad en estado fundido. Esto es para aumentar la producción de resina a un nivel predeterminado de energía aplicada. En dicha extrusión a alta velocidad, la resina tendrá que fundirse y moldearse a altas temperaturas a las que, sin embargo, el fundido de resina se degradará en gran medida.

En particular, en el caso de que un fundido multicapa que contenga EVOH se recubra sobre un sustrato, tal como papel o similar, la capa de EVOH que se formará debe ser fina y uniforme para reducir los costes de producción y asegurar las propiedades de barrera para gas de las estructuras laminadas. En este caso, la resina se degradará mucho y sus piezas moldeadas tendrán muchos defectos.

En la Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N° 192564/1984, se describe una estructura laminada que comprende una capa de EVOH que contiene ácido bórico y una capa de poliolefina modificada con ácido carboxílico. En esta, el ácido bórico se añade al EVOH para mejorar la adhesividad intercapa de la estructura laminada. No se menciona nada en la publicación de patente respecto a la estabilidad en estado fundido del EVOH. Además, no se menciona nada en la misma relacionado con ningún otro componente minoritario, excepto ácido bórico, que pueda añadirse al EVOH.

El documento EP-A-0 930 339 describe un método de preparación y laminado de una composición de resina que comprende:

- EVOH,
- un compuesto de boro (0,001 -1 partes en peso en base a boro), por ejemplo ácido bórico  $H_3BO_3$
- sales de ácido acético (0,001 - 0,05) y
- compuestos de ácido fosfórico (0,0005 - 0,05), y
- opcionalmente ácido acético (0 - 0,05).
- sales de Na, K.

Se emplea para producir laminados con la siguiente configuración de capas: PP/adhesivo/composición de EVOH/adhesivo/PP, donde el adhesivo es polipropileno modificado con anhídrido maleico.

La descripción de su invención no hace referencia a metales del grupo II del sistema periódico, sino a una referencia interna de la técnica anterior que no comprende otros ingredientes.

En la Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N° 234645/1992, se describe un recubrimiento de co-extrusión de un fundido multicapa que comprende EVOH y una poliolefina modificada con ácido, sobre un sustrato de papel. En esta, sin embargo, no se menciona en ningún momento la condición preferida del EVOH.

En los antecedentes indicados anteriormente, el objeto de la presente invención es proporcionar estructuras multicapa que se produzcan por co-extrusión de un fundido multicapa que comprende una capa de una composición de resina de un copolímero de etileno-alcohol vinílico (en lo sucesivo en este documento denominado a menudo EVOH) y una capa de resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la misma, y que tiene las ventajas de estabilidad térmica mejorada (capacidad de trabajado a largo plazo) durante su producción, especialmente en la producción de las mismas por co-extrusión a altas temperaturas, estabilidad mejorada de moldeo por co-extrusión, especialmente en líneas de moldeo de alta velocidad, y adhesividad intercapa mejorada, y también para proporcionar un proceso para producir las y composiciones de resina adecuadas para las mismas.

### Descripción de la invención

El objeto de la invención se consigue proporcionando una estructura multicapa producida por co-extrusión de un fundido multicapa que comprende una capa de una composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico, de acuerdo con la reivindicación 1, y una capa de resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la misma.

El objeto de la invención se consigue también proporcionando una estructura multicapa producida por co-extrusión de un fundido multicapa que comprende una capa de una composición de resina de un copolímero de etileno-alcohol vinílico que contiene de 10 a 50 ppm, en términos de metal, de una sal de un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica, y que tiene un contenido de etileno del 25 al 45% en moles y un grado de saponificación de al menos el 99%, y una capa de una resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la misma. En esto, preferentemente, la composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico contiene de 100 a 5000 ppm, en

términos de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), de un compuesto de boro, o contiene de 100 a 1000 ppm, en términos de ácido libre, de un ácido carboxílico y/o su sal, o contiene de 50 a 300 ppm, en términos del metal, de una sal de metal alcalino.

- 5 En las estructuras multicapa, preferentemente, el ácido carboxílico y/o su sal en la composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico es ácido acético y/o su sal. Preferentemente, la composición de resina contiene de 10 a 200 ppm, en términos de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), de un derivado de ácido fosfórico.

- 10 Preferentemente, la composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico tiene un índice de fusión (a 190 °C bajo una carga de 2160 g) que está entre 3 y 15 g/10 min; y su punto de descomposición (JISK 7120) está entre 350 y 400 °C.

- 15 Preferentemente, la capa de composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico tiene un espesor de 2 a 30  $\mu m$ ; la resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico tiene una densidad de 0,88 a 0,94  $g/cm^3$  y un índice de fusión (a 190 °C bajo una carga de 2160 g) que está entre 3 y 15 g/10 min; el fundido multicapa se recubre sobre un sustrato, más preferentemente sobre un sustrato de papel por co-extrusión; y la velocidad de transmisión de oxígeno a través de la estructura multicapa a 20 °C y 65% de HR está entre 1 y 10  $cc/m^2 \cdot día \cdot atmósfera$ .

- 20 El objeto de la invención se consigue también proporcionando un proceso para producir las estructuras multicapa mencionadas anteriormente, en el que la velocidad de captación para la co-extrusión es al menos 100 m/min o la temperatura del troquel para la co-extrusión es al menos 240 °C.

- 25 El objeto de la invención se consigue también proporcionando una composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico que contiene de 100 a 5000 ppm, en términos de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), de un compuesto de boro, de 100 a 1000 ppm, en términos del ácido libre, de un ácido carboxílico y/o su sal, y de 50 a 300 ppm, en términos del metal, de una sal de metal alcalino, y que tiene un contenido de etileno de 25 al 45% en moles y un grado de saponificación de al menos el 99%.

- 30 El objeto de la invención se consigue también proporcionando una composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico que contiene de 100 a 5000 ppm, en términos de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), de un compuesto de boro, y de 10 a 50 ppm en términos del metal, de una sal de un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica y que tiene un contenido de etileno del 25 al 45% en moles y un grado de saponificación de al menos el 99%. Preferentemente, la composición de resina contiene de 100 a 1000 ppm en términos del ácido libre de un ácido carboxílico y/o su sal, o contiene de 50 a 300 ppm en términos del metal, de una sal de metal alcalino.

- 35 Preferentemente, en la composición de resina, el ácido carboxílico y/o su sal es ácido acético y/o su sal; y la composición de resina contiene de 10 a 200 ppm, en términos de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), de un derivado de ácido fosfórico.

- 40 Preferentemente, el índice de fusión (a 190 °C y bajo una carga de 2160 g) de la composición de resina está entre 3 y 15 g/10 min; el punto de descomposición (JISK 7120) de la misma está entre 350 y 400 °C; y el contenido de agua de la misma está entre 0,02 y 0,15% en peso.

- 45 Preferentemente, la composición de resina es para co-extrusión, especialmente para recubrimiento por co-extrusión.

- 50 El objeto de la invención se consigue también proporcionando una estructura multicapa que tiene al menos una capa de la composición de resina mencionada anteriormente. Preferentemente, la estructura multicapa tiene al menos una capa de resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la capa de composición de resina. Preferentemente, el espesor de la capa de composición de resina está entre 2 y 30  $\mu m$ .

El EVOH para su uso en la invención se obtiene saponificando un copolímero de etileno y un éster de vinilo de un ácido graso, y tiene un contenido de etileno que está entre el 25 y el 45% en moles y tiene un grado de saponificación de al menos el 99%.

- 55 El contenido de etileno del EVOH es de al menos el 25% en moles, aunque preferentemente al menos del 30% en moles, más preferentemente al menos del 33% en moles. Si su contenido de etileno es menor del 25% en moles, la estabilidad térmica del EVOH durante la extrusión en estado fundido será peor y el EVOH se gelificará fácilmente. Si ocurre esto, las piezas moldeadas de EVOH tendrán vetas y ojos de pez. Los problemas son especialmente notables a mayor temperatura o mayor velocidad de la operación a largo plazo que en las condiciones ordinarias. El contenido de etileno del EVOH es como máximo el 45% en moles, aunque preferentemente como máximo el 40% en moles, lo más preferentemente como máximo el 37% en moles. Si su contenido de etileno es mayor del 45% en moles, las propiedades de barrera para gas del EVOH serán malas, y el EVOH no podría mantener las características intrínsecas del mismo. En particular, el espesor de la capa de EVOH generalmente está entre 2 y 30  $\mu m$ , en muchas estructuras multicapa de la invención es menor que en las piezas moldeadas ordinarias, y las propiedades de barrera para gas de la capa de EVOH, si no buenas, tendrán al menos una gran influencia sobre las estructuras multicapa. Además, si el contenido de etileno del EVOH es demasiado alto, la adhesividad del mismo a

las capas de resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico será mala.

Preferentemente, el EVOH tiene un grado de saponificación de al menos el 99%, más preferentemente al menos el 99,5%. Si su grado de saponificación es menor del 99%, las propiedades de barrera para gas del EVOH serán malas y la estabilidad en estado fundido del mismo también será mala. Esta cuestión es importante para las estructuras multicapa de la invención en una operación a largo plazo a mayor temperatura o mayor velocidad que las condiciones ordinarias, como se ha mencionado anteriormente en este documento.

El índice de fusión (a 190 °C y bajo una carga de 2160 g) de la composición de resina de EVOH de la invención no está definido específicamente, generalmente está entre 0,1 y 50 g/10 min, aunque preferentemente entre 1 y 15 g/10 min. Si su índice de fusión está por encima de 15 g/10 min, la resistencia mecánica de las piezas moldeadas será menor y podría no estar a un nivel practicable. Si esto fuera así, además, la viscosidad en estado fundido de la composición será demasiado baja cuando la composición se moldea en un fundido a altas temperaturas, y las piezas moldeadas resultantes se reborderán hacia dentro. En esa condición, la composición será difícil de moldear de forma estable. Más preferentemente, el índice de fusión de la composición es como máximo 12 g/10 min, más preferentemente, como máximo 10 g/10 min. Por otro lado, cuando su índice de fusión es menor de 3 g/10 min y cuando la composición se moldea en estado fundido en películas a una alta velocidad de captación, entonces las películas a menudo se romperán puesto que la viscosidad en estado fundido de la composición que se está moldeando será demasiado alta. En esta condición, la composición será difícil de moldear en un fundido. Además, cuando su índice de fusión es menor de 3 g/10 min y cuando la composición se moldea a altas temperaturas en una operación a largo plazo, entonces las piezas moldeadas resultantes a menudo tendrán ojos de pez y vetas. Además, la producción de resina a un nivel predeterminado de energía aplicada será baja en esta condición. A partir de estos puntos de vista, el índice de fusión de la composición de resina de EVOH de la invención es más preferentemente al menos 4 g/10 min, más preferentemente aún al menos 6 g/10 min.

Para controlar el índice de fusión de la composición de resina de EVOH, por ejemplo, puede emplearse cualquiera de (1) un método para controlar la cantidad de catalizador de polimerización a usar, la temperatura de polimerización y otros, para de esta manera controlar el grado de polimerización del polímero que se está produciendo, (2) un método para copolimerizar monómeros con un comonómero reticulable tal como viniltrimetoxisilano, o similares, para dar el polímero, (3) un método de adición de un compuesto reticulable tal como ácido bórico, o similares, al polímero que se ha producido, (4) un método de combinación de EVOH que tiene un alto grado de polimerización y EVOH que tiene un bajo grado de polimerización para, de esta manera, controlar el grado de polimerización de la combinación de polímero resultante, etc. Si se desea, estos métodos pueden combinarse. De acuerdo con el método anterior, se obtiene la composición de resina de EVOH que tiene un índice de fusión deseado.

Si se desea, cualquier otro comonómero [por ejemplo, propileno, butileno, ácidos carboxílicos insaturados o sus ésteres (por ejemplo ácido (met)acrílico, (met)acrilatos, etc.), vinilpirrolidonas (por ejemplo, N-vinilpirrolidona, etc.)] pueden copolimerizarse con el polímero dentro del intervalo sin interferir con el objeto de la invención. También si se desea, cualquiera de los plastificantes, estabilizadores térmicos, absorbedores de UV, antioxidantes, colorantes, cargas, espesantes y otras resinas (por ejemplo, poliamidas, copolímeros de etileno-acetato de vinilo parcialmente saponificado, etc.) pueden añadirse a la composición de resina dentro de un intervalo que no interfiera con el objeto de la invención.

El método de producción de EVOH para su uso en la invención se describe en detalle a continuación en este documento. Para producirlo, el etileno se polimeriza con un éster de vinilo de cualquier manera deseada de polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión o polimerización a granel y en cualquier modo deseado de polimerización continua o discontinua. Se describe un ejemplo de polimerización en solución discontinua para producir el polímero para el que la condición de polimerización es como sigue.

Disolvente:

Se prefieren alcoholes, aunque puede usarse también cualquier otro disolvente orgánico (por ejemplo dimetilsulfóxido, etc.) capaz de disolver etileno, ésteres de vinilo y copolímeros de etileno-éster de vinilo. Los alcoholes utilizables en este documento incluyen alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol n-butílico, alcohol t-butílico, etc. Se prefiere especialmente el alcohol metílico.

Catalizador:

Pueden utilizarse iniciadores de tipo azonitrilo, tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis-(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis-(4-metil-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis-(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis-(2-ciclopropilpropionitrilo), etc.; iniciadores de tipo peróxido orgánico, tales como peróxido de isobutirilo, peroxineodecanoato de cumilo, peroxicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-n-propilo, peroxineodecanoato de t-butilo, peróxido de lauroilo, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de t-butilo, etc.

Temperatura:

## ES 2 386 666 T3

De 20 a 90 °C, preferentemente de 40 a 70 °C.

Tiempo:

5 De 2 a 15 horas, preferentemente de 3 a 11 horas.

Grado de polimerización:

10 Del 10 al 90 %, preferentemente del 30 al 80% basado en el éster de vinilo alimentado al reactor.

Contenido de resina de la solución después de la polimerización:

Del 5 al 85%, preferentemente del 20 al 70%.

15 Excepto para etileno y ésteres de vinilo, cualquier otro monómero capaz de polimerizarse con ellos, por ejemplo propileno, butileno, ácidos carboxílicos insaturados o sus ésteres [tales como ácido (met)acrílico, (met)acrilatos (por ejemplo, ésteres de metilo o etilo), etc.], vinilpirrolidonas (por ejemplo, N-vinilpirrolidona, etc.) pueden usarse como los comonómeros.

20 Después de que los monómeros se hayan polimerizado durante un periodo de tiempo predeterminado para dar el copolímero pretendido que tiene un grado de polimerización predeterminado, un inhibidor de polimerización puede añadirse al mismo, si se desea. Después, el etileno gaseoso no reaccionado se evapora y el éster de vinilo no reaccionado se purga. Para purgar el copolímero de etileno-éster de vinilo del éster de vinilo no reaccionado después de la retirada del etileno del copolímero por evaporación, por ejemplo, la solución de copolímero se hace pasar continuamente por una columna cargada con anillos de Raschig, en la dirección descendente, a un caudal constante, mientras un vapor de disolvente orgánico tal como metanol o similar se inyecta en la columna desde su parte inferior, con lo que un vapor mixto del disolvente orgánico, tal como metanol o similar, y el éster de vinilo no reaccionado se extrae de la columna por su parte superior, y la solución de copolímero de la que se ha retirado el éster de vinilo no reaccionado se extrae de la columna por su parte inferior.

30 Se añade un catalizador alcalino a la solución de copolímero de la que se ha retirado el éster de vinilo no reaccionado, y se saponifica el resto éster de vinilo del copolímero. Para esto, puede emplearse cualquiera saponificación continua o discontinua. El catalizador alcalino incluye, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico, alcoholatos de metal alcalino, etc. Se describe un ejemplo de saponificación discontinua, para la que la condición es como sigue.

35 Concentración de la solución de copolímero:

Del 10 al 50%.

40 Temperatura de reacción:

De 30 a 60 °C.

45 Cantidad de catalizador a usar:

De 0,02 a 0,6 equivalentes (basado en el éster de vinilo).

Tiempo:

50 De 1 a 6 horas.

Después de haberlo procesado de esta manera, el EVOH opcionalmente se neutraliza y después se lava para retirar el catalizador alcalino, las sales producidas como sub-productos y otras impurezas del mismo.

55 Si se desea, pueden añadirse diversos compuestos al EVOH. Para asegurar más favorablemente el efecto de la invención, es deseable sumergir el EVOH en una solución del compuesto mencionado anteriormente. Esto puede efectuarse mediante un proceso discontinuo o un proceso continuo. Por su morfología, el producto saponificado puede estar en cualquier forma de polvos, gránulos, bolitas esféricas, astillas columnares, etc.

60 Deseablemente, la composición de resina de EVOH de la invención contiene de 100 a 5000 ppm, en términos de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), de un compuesto de boro, puesto que puede mejorarse su estabilidad térmica, especialmente su capacidad de trabajado a largo plazo a altas temperaturas.

65 Para el compuesto de boro que se va a usar en la invención, se prefiere ácido bórico y sus derivados, tales como ésteres y sales de ácido bórico, etc. El ácido bórico incluye ácido ortobórico, ácido metabórico, ácido tetrabórico,

etc.; y sus sales incluyen metaborato sódico, tetraborato sódico, pentaborato sódico, bórax, borato de litio, borato de potasio, etc. Los ésteres de ácido bórico incluyen borato de trietilo, borato de trimetilo, etc. De estos se prefiere el ácido ortobórico (en los sucesivos en este documento se denomina ácido bórico), bórax y sus derivados, como eficaces y baratos.

5 Preferentemente, el contenido de compuesto de boro de la composición de resina está entre 100 y 5000 ppm en términos de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ). Más preferentemente, es de al menos 500 ppm, más preferentemente al menos 1000 ppm. Teniendo el contenido de compuesto de boro que está dentro del intervalo definido, el EVOH podría tener una buena capacidad de extrusión en estado fundido, puesto que su fluctuación del par de torsión en el estado fundido por calor podría retardarse. Más preferentemente, el contenido de compuesto de boro es como máximo 3000 ppm, más preferentemente como máximo 2000 ppm. Si está por encima 5000 ppm, el ácido bórico aumentará localmente en la composición de resina y la composición se gelificará fácilmente. Si ocurre esto, los productos moldeados en estado fundido de la composición tendrán muchos ojos de pez y gelificarán, y el moldeo de la composición terminará dando un fallo. Por otro lado, si el contenido de compuesto de boro es menor de 100 ppm, el efecto pretendido de la invención será difícil de conseguir.

20 Preferentemente, la composición de resina de EVOH de la invención contiene de 100 a 1000 ppm, en términos del ácido libre, de ácido carboxílico y su sal. Si lo contiene, podría evitarse que los productos moldeados en estado fundido de la composición se decoloraran.

25 El ácido carboxílico no está definido específicamente, incluyendo por ejemplo ácido acético, ácido propiónico, etc. El más preferido es el ácido acético. Los ácidos carboxílicos que tienen una pluralidad de grupos carboxilo en la molécula (ácidos polibásicos), tales como ácido adípico, ácido ftálico y otros, son desfavorables para la invención, puesto que reticularán las moléculas de EVOH empeorando la estabilidad térmica de la composición de resina. Por lo tanto, se prefiere el uso de ácidos carboxílicos monobásicos en la invención.

30 El intervalo preferido del contenido de ácido carboxílico y/o su sal en la composición está entre 100 y 1000 ppm en términos del ácido libre. Más preferentemente, el contenido es al menos 150 ppm, más preferentemente al menos 200 ppm. Si el contenido es menor de 100 ppm, el ácido carboxílico y/o su sal añadida será ineficaz para evitar la decoloración de las piezas moldeadas, y las piezas moldeadas se amarillearán. Más preferentemente, el contenido es como máximo 500 ppm, más preferentemente aún como máximo 400 ppm. Si el contenido está por encima de 1000 ppm, el ácido carboxílico y/o su sal añadida formarán geles en los productos moldeados en estado fundido, especialmente durante la operación de moldeo en estado fundido a largo plazo. Demasiada cantidad de éste provocará ojos de pez y geles, y las piezas moldeadas de la composición tendrán malos aspectos.

35 Preferentemente, la composición de resina de EVOH de la invención contiene al menos 50 ppm, en términos del metal, de una sal de metal alcalino. Si lo contiene, la composición podría alcanzar una buena adhesividad al adhesivo para co-extruirlo con el mismo, y las piezas moldeadas co-extruidas podrían tener una buena adhesividad intercapa. En general, el contenido de sal de metal alcalino está entre 50 y 500 ppm.

40 La sal de metal alcalino no está definida específicamente incluyendo, por ejemplo, sales de sodio, sales de potasio, etc. Las sales de metal pueden ser carboxilatos, fosfatos, boratos, etc. aunque se prefieren los lactatos o acetatos. Son especialmente preferidos los acetatos.

45 Especialmente durante la operación de moldeo a alta temperatura, el contenido de metal alcalino preferentemente es de 50 a 300 ppm en términos del metal, más preferentemente al menos 70 ppm, más preferentemente aún al menos 90 ppm. Si fuera menor de 50 ppm, provocaría un fallo de adhesión en la operación de moldeo por co-extrusión. Más preferentemente, el contenido de metal alcalino es como máximo 250 ppm, más preferentemente como máximo 200 ppm. Si está por encima de 300 ppm, se descompondrá en la operación de moldeo a alta temperatura, y las piezas moldeadas se decolorarán y tendrán malos aspectos.

50 Para un moldeo en estado fundido estable, a largo plazo, de la misma, la composición de resina de EVOH de la invención preferentemente contiene una sal de un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica. Su contenido no está definido específicamente aunque generalmente está entre 10 y 200 ppm en términos del metal. La sal de un metal del grupo 2 de la Tabla Periódica no está definida específicamente, incluyendo sales de magnesio, sales de calcio, sales de bario, etc. Las sales metálicas podrían ser de carboxilatos, fosfatos, boratos, etc.; aunque se prefieren especialmente los acetatos.

60 Especialmente para asegurar un moldeo en estado fundido estable a largo plazo de la misma a altas temperaturas, es deseable que la composición contenga de 10 a 50 ppm, en términos de metal, de dicha sal de un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica. Si lo contiene, la composición podría moldearse en estado fundido durante un largo periodo de tiempo incluso en líneas de moldeo a largo plazo a alta temperatura, sin experimentar un cambio de viscosidad significativo, y podría dar lugar a piezas moldeadas con buenos aspectos.

65 Más preferentemente, el contenido de la sal de un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica en la composición es al menos 15 ppm, más preferentemente al menos 20 ppm. Si fuera menor de 10 ppm, las películas de la composición

formadas en la operación de moldeo en estado fundido a largo plazo a alta temperatura tendrán un mayor número de ojos de pez sobre sus superficies. Más preferentemente, el contenido es como máximo 45 ppm, más preferentemente como máximo 40 ppm. Si está por encima de 50 ppm, la composición formará espuma en el troquel de la extrusora a través del cual se moldea en estado fundido a altas temperaturas (aproximadamente 280 °C), con lo que sus piezas moldeadas tendrán huecos y picaduras.

Preferentemente, la composición de resina de EVOH de la invención contiene de 10 a 200 ppm, en términos de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), de un derivado de ácido fosfórico. Si lo contiene, la composición se decolorará poco mientras se moldea en estado fundido, y apenas gelificará. El derivado de ácido fosfórico no está específicamente definido, incluyendo ácido fosfórico y sus sales etc. Las sales de ácido fosfórico que pueden estar en la composición podrían ser cualquiera de fosfatos primarios, fosfatos secundarios y fosfatos terciarios, de los cuales los cationes no están tampoco definidos específicamente. Preferentemente, sin embargo, las sales son sales de metal alcalino y sales de un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica, tal como los mencionados anteriormente.

En concreto, el derivado de ácido fosfórico incluye dihidrogenofosfato sódico, dihidrogenofosfato potásico, dihidrogenofosfato disódico, hidrogenofosfato dipotásico; y se prefiere especialmente el dihidrogenofosfato potásico.

Más preferentemente, el contenido de derivado de ácido fosfórico de la composición está entre 10 y 100 ppm en términos de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), más preferentemente aún al menos 20 ppm. Si fuera menor de 10 ppm, sería ineficaz para evitar la decoloración de la composición que se está moldeando en estado fundido y las piezas moldeadas se decolorarán y tendrán malos aspectos. Aún más preferentemente, el contenido de derivado es como máximo 80 ppm, más preferentemente aún como máximo 60 ppm. Si estuviera por encima de 100 ppm, la composición gelificará fácilmente mientras se moldea en estado fundido, especialmente a altas temperaturas, y sus piezas moldeadas tendrán muchos ojos de pez y geles y tendrán malos aspectos.

Específicamente, una realización preferida de la composición de resina de EVOH de la invención contiene de 100 a 5000 ppm en términos de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), del compuesto de boro, de 100 a 1000 ppm, en términos de ácido libre, de un ácido carboxílico y/o su sal, y de 50 a 300 ppm en términos del metal, de una sal de metal alcalino, que realiza seguramente el efecto de la invención.

Otra realización de la composición que contiene de 10 a 50 ppm en términos del metal, de una sal de un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica se prefiere también. Otra realización más de la misma, que contiene adicionalmente de 100 a 5000 ppm, en términos de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), de un compuesto de boro, además de la sal de un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica es más preferida.

El método de adición de compuestos mencionado anteriormente al EVOH no está definido específicamente. Por ello, por ejemplo, puede emplearse cualquiera de un método de inmersión de EVOH en una solución de cualquiera de los compuestos; un método de fusión de EVOH seguido de mezcla del fundido con cualquiera de los compuestos; un método de disolución de EVOH en un disolvente apropiado seguido de mezcla de la solución con cualquiera de los compuestos, etc.

En el método de inmersión de EVOH en una solución de cualquiera de los compuestos, la concentración del compuesto en la solución no está definida específicamente. El disolvente para la solución tampoco está definido específicamente, aunque se prefiere una solución acuosa que sea fácil de manipular. Es deseable que el peso de la solución en la que el producto saponificado está sumergido sea al menos 3 veces, más preferentemente al menos 20 veces el peso del producto saponificado en seco. El intervalo preferido de tiempo de inmersión varía, dependiendo de la forma del EVOH. Por ejemplo, pueden sumergirse astillas de EVOH en la solución durante al menos 1 hora, aunque preferentemente al menos 2 horas.

Preferentemente, el punto de descomposición (JISK 7120) de la composición de resina de EVOH de la invención está entre 350 y 400 °C. Si el punto de descomposición está dentro del intervalo definido, la composición podría moldearse bien incluso en líneas de larga duración a alta temperatura, sin degradación de la resina que pueda provocar un fallo durante el moldeo. Más preferentemente, el punto de descomposición de la composición no es menor de 355 °C, más preferentemente aún no menor de 360 °C.

El EVOH para su uso en la invención no está limitado a solo EVOH sencillo, sino que puede ser una combinación de varios EVOH que difieren en el grado de polimerización, el contenido de etileno o el grado de saponificación.

Si se desea, puede añadirse cualquier otro tipo de resina termoplástica a la composición de resina de EVOH de la invención dentro de un intervalo que no interfiera con el efecto de la invención. Las resinas termoplásticas a este efecto incluyen diversos tipos de poliolefinas (polietileno, polipropileno, poli-1-buteno, poli-4-metil-1-penteno, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno con  $\alpha$ -olefinas que tienen al menos 4 átomos de carbono, copolímeros de poliolefina-anhídrido maleico, copolímeros de etileno-éster vinílico, copolímeros de etileno-acrilato, poliolefinas modificadas con injerto con ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados etc.); diversos tipos de nylon (nylon 6, nylon 66, copolímeros de nylon 6/66, etc.); policloruro de vinilo, policloruro de vinilideno, poliésteres, poliestirenos, poliacrilonitrilos, poliuretanos, poliacetales, resinas de alcohol polivinílico modificado, etc.



También si se desea, la composición de resina de EVOH de la invención puede contener no demasiado de varios plastificantes, estabilizadores, tensioactivos, colorantes, absorbedores de UV, agentes antiestáticos, agentes de secado, agentes reticulantes, sales metálicas, cargas, agentes de refuerzo tales como diversos tipos de fibras, etc.

5 El método de moldeo de la composición de resina de EVOH de la invención no se ha definido específicamente, sin embargo, se prefiere la co-extrusión de un fundido multicapa que comprende una capa de composición de resina de EVOH. Lo más preferido es la co-extrusión de un fundido multicapa que comprende una capa de la composición de resina de EVOH y una capa de una resina poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la misma.

10 En general, las resinas de EVOH son más caras que otras resinas ordinarias, tales como resinas de poliolefina, etc. Durante la co-extrusión de la composición de resina de EVOH de la invención, la capa de resina podría hacerse más fina. Mediante dicha co-extrusión, estructuras multicapa que tienen una capa de una resina adhesiva (en muchos casos, ésta es una resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico) que asegura la adhesividad de la capa de resina de EVOH a las otras capas y que tiene una capa de resina hidrófoba que protege la composición de resina de EVOH de absorber humedad, podría acabarse en una operación de moldeo. Otra ventaja más de la co-extrusión con  
15 dicha resina de poliolefina con buena capacidad de moldeo por extrusión es que, en muchos casos, es posible una pieza moldeada más estable de la composición de resina de EVOH durante la co-extrusión que durante la extrusión sencilla de la composición para dar una sola capa de EVOH.

20 La poliolefina modificada con ácido carboxílico a ser co-extruida junto con la composición de resina de EVOH es una poliolefina que tiene un grupo carboxilo (o un grupo anhídrido de carboxilo) en la molécula incluyendo, por ejemplo, poliolefinas modificadas con injerto con cualquiera de los ácidos carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados o sus anhídridos, así como copolímeros aleatorios de monómeros de olefina con cualquiera ácido carboxílico  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturado o sus anhídridos.

25 Los ácidos carboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados o sus anhídridos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, etc.; y se prefiere el anhídrido maleico.

30 Preferentemente, la poliolefina modificada con ácido carboxílico es un polietileno modificado con ácido carboxílico que tiene una densidad de 0,88 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>, más preferentemente de 0,90 a 0,93 g/cm<sup>3</sup>, aún más preferentemente de 0,905 a 0,92 g/cm<sup>3</sup>. Típicamente, el polietileno modificado con ácido carboxílico incluye resinas basadas en polietileno de baja densidad producidas en un proceso a alta presión y resinas basadas en polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) producidas en un proceso a baja presión en presencia de un catalizador de Ziegler. De estos, se prefieren las resinas basadas en LLDPE porque se moldean más fácilmente. El polietileno modificado con  
35 ácido carboxílico puede modificarse adicionalmente con comonómeros tales como acetato de vinilo, etc.

El polipropileno modificado con ácido carboxílico también se prefiere.

40 El índice de fusión (a 190 °C bajo una carga de 2160 g) de la poliolefina modificada con ácido carboxílico no está definido específicamente, generalmente está entre 0,1 y 50 g/10 min, aunque preferentemente entre 1 y 15 g/10 min. Preferentemente, es como máximo 12 g/10 min, más preferentemente como máximo 10 g/10 min. También preferentemente, es al menos 3 g/10 min, más preferentemente al menos 4 g/10 min, aún más preferentemente al menos 6 g/10 min. Es deseable que no haya diferencia en el índice de fusión entre la poliolefina modificada con ácido carboxílico y la composición de resina de EVOH que se va a construir co-extruir entre ellas, puesto que las  
45 piezas moldeadas co-extruidas podrían tener buenos aspectos con pequeñas no uniformidades en los límites de las intercapas.

La composición de resina de EVOH de la invención es favorable para el recubrimiento por extrusión. En general, el recubrimiento por extrusión se efectúa en líneas de moldeo a alta velocidad para una eficacia de producción mejorada. En las líneas de moldeo a alta velocidad, las resinas se funden y se moldean a mayores temperaturas que en las líneas de moldeo ordinarias para evitar que las películas moldeadas se rebordeen hacia dentro. Para dichas líneas, la composición de resina de EVOH de la invención que tiene buena estabilidad térmica y buena capacidad de moldeo a alta velocidad es favorable. Es más favorable para recubrimiento por co-extrusión.

55 La temperatura de moldeo en estado fundido de la composición de resina de EVOH de la invención no está definida específicamente, puesto que varía dependiendo del punto de fusión del copolímero, el método de moldeo para la composición, etc. Preferentemente, sin embargo, la temperatura no es menor de 220 °C, más preferentemente no menor de 230 °C. Especialmente en las líneas de recubrimiento de extrusión a alta velocidad, la temperatura del troquel preferentemente no es menor de 240 °C para evitar que las películas recubiertas se rebordeen hacia dentro, más preferentemente no menor de 250 °C, aún más preferentemente no menor de 260 °C. La velocidad de captación en el moldeo por extrusión de la composición tampoco está definida específicamente, pero es preferentemente al menos de 100 m/min en el recubrimiento por extrusión de la misma, para una eficacia de producción mejorada, más preferentemente de al menos 120 m/min, aún más preferentemente al menos 150 m/min.

65 Preferentemente, el contenido de agua de la composición de resina de EVOH a co-extruir está controlado para que esté entre el 0,02 y el 0,15% en peso, más preferentemente como máximo el 0,10% en peso. Si su contenido de

agua es mayor del 0,15% en peso, la composición formará espuma mientras se moldea en estado fundido a altas temperaturas, y las piezas moldeadas tendrán huecos y picaduras. Más preferentemente, el contenido de agua de la composición es al menos el 0,05% en peso. Si la composición se seca demasiado, de esta manera tendrá un contenido de agua menor del 0,02% en peso, la temperatura de secado será demasiado alta o el tiempo de secado será demasiado largo. Si esto es así, la resina se degradará térmicamente y amarillará.

Para controlar que el contenido de agua esté dentro del intervalo definido, puede emplearse un método de secado de astillas de EVOH a una temperatura que está entre 80 y 110 °C. En el método, el tiempo de secado podría controlarse apropiadamente, dependiendo de la capacidad del secador usado y la cantidad de resina a secar en su interior.

La constitución de la capa de las estructuras multicapa que tienen una capa de la composición de resina de EVOH de la invención no está definida específicamente, aunque preferentemente es tal que la capa de la composición de resina de EVOH es adyacente a una capa de resina de adhesivo para asegurar la adhesividad intercapa de las estructuras multicapa. A continuación se mencionan algunos ejemplos de la constitución de capas de las estructuras multicapa, en las que AD indica una capa de resina adhesiva y TR indica una capa de resina termoplástica.

TR/AD/EVOH  
TR/AD/EVOH/TR  
TR/AD/EVOH/AD/TR

En estos ejemplos, la resina termoplástica para TR no está definida específicamente. En una estructura multicapa, pueden usarse diferentes tipos de resinas termoplásticas. Una estructura multicapa puede tener múltiples capas de TR.

La resina termoplástica incluye poliolefinas, poliamidas, poliésteres, etc. Las poliolefinas son las resinas termoplásticas más típicas. De éstas, polietileno y polipropileno son adecuados para su uso en la invención. En particular, en la invención es más importante el polietileno que tiene una densidad de 0,88 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 0,90 a 0,93 g/cm<sup>3</sup>, más preferentemente de 0,905 a 0,92 g/cm<sup>3</sup>. El polietileno de ese tipo es útil, puesto que tiene una buena resistencia a humedad, buena capacidad de sellado con calor y buena flexibilidad sin ser caro. Típicamente, incluye polietileno de baja densidad producido en un proceso a alta presión y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) producido en un proceso a baja presión, en presencia de un catalizador de Ziegler. De estos, se prefiere el LLDPE porque es más fácil de moldear.

En las estructuras multicapa de la invención, el espesor de la composición de resina de EVOH no está definido específicamente, aunque preferentemente es entre 2 y 30 µm cuando las estructuras se producen en líneas de moldeo a alta temperatura o alta velocidad. Si el espesor de la capa es menor de 2 µm, será difícil evitar que las piezas moldeadas tengan picaduras en las líneas de moldeo a alta velocidad. Más preferentemente, el espesor de la capa es al menos 3 µm. Sin embargo, si es mayor de 30 µm, los costes del material de moldeo aumentarán y las piezas moldeadas producidas tendrán malos aspectos superficiales. Más preferentemente, el espesor de la capa es como máximo 15 µm, o más preferentemente, como máximo 8 µm.

La composición de resina de la invención es favorable para recubrimiento por extrusión, especialmente recubrimiento por co-extrusión. El sustrato a recubrir con la composición por extrusión no está definido específicamente incluyendo, por ejemplo papel, películas de plástico, películas metálicas etc. En particular, para recubrimiento de la composición de la resina de EVOH por extrusión sobre los mismos, los sustratos de papel son los más útiles de todos, puesto que no son moldeables en estado fundido por sí mismos y no tienen propiedades de barrera para el gas por sí mismos. Una o ambas superficies del sustrato de papel para su uso en este documento pueden pre-recubrirse con una resina, tal como polietileno de baja densidad (denominado en lo sucesivo en este documento como LDPE) o similares.

La constitución de capas de las estructurales multicapa a producir por recubrimiento de un sustrato con un fundido multicapa que comprende una capa de resina de EVOH y una capa de adhesivo adyacente a la misma por co-extrusión de las capas sobre el sustrato no está definida específicamente. Algunos ejemplos preferidos de la constitución de la capa se mencionan a continuación, en los que AD indica una capa de resina adhesiva y TR indica una capa de resina termoplástica.

Capa interna: AD/EVOH/AD/sustrato: capa externa  
Capa interna: TR/AD/EVOH/AD/TR/sustrato/TR: capa externa  
Capa interna: TR/AD/EVOH/AD/TR/TR/sustrato/TR: capa externa  
Capa interna: EVOH/AD/TR/sustrato/TR: capa externa  
Capa interna: TR/AD/EVOH/sustrato/TR: capa externa  
Capa interna: EVOH/AD/TR/AD/EVOH/AD/TR/sustrato/TR: capa externa  
Capa interna: TR/AD/EVOH/AD/sustrato/TR: capa externa  
Capa interna: AD/EVOH/AD/sustrato/TR: capa externa

La velocidad de transmisión de oxígeno a través de las estructuras multicapa de la invención a un HR del 65% no está definida específicamente, aunque preferentemente está entre 1 y 10 cc/m<sup>2</sup>.día.atm a 20 °C y 65% HR. Si está

por encima de 10 cc/m<sup>2</sup>.día.atm, la capacidad de almacenamiento a largo plazo de los contenidos en las estructuras será mala. Más preferentemente, la velocidad de transmisión de oxígeno a través de las estructuras es como máximo 8 cc/m<sup>2</sup>.día.atm, más preferentemente como máximo 6 cc/m<sup>2</sup>.día.atm. Sin embargo, si fuera menor de 1 cc/m<sup>2</sup>.día.atm, el espesor de la capa de EVOH en las estructuras sería demasiado grueso, y esto es indeseable puesto que aumentarían los costes del material de moldeo. Más preferentemente, la velocidad de transmisión de oxígeno a través de las estructuras es al menos 1,2 cc/m<sup>2</sup>.día.atm, lo más preferentemente al menos 1,5 cc/m<sup>2</sup>.día.atm.

Las estructuras multicapa producidas de la manera del presente documento se usan como diversos recipientes etc. Preferentemente, se trabajan en cartones, copas y otros, y se usan favorablemente como diversos tipos de recipientes basados en papel. Las diversas bebidas y otros pueden almacenarse durante un largo periodo de tiempo en dichos recipientes basados en papel.

### Mejores modos para realizar la invención

La invención se describe más concretamente con referencia a los siguientes ejemplos. En la siguiente descripción, “%” y “partes” están todos en peso a menos que se indique específicamente otra cosa. El agua usada en este documento es agua con iones intercambiados.

#### (1) Determinación cuantitativa de iones acetato e iones fosfato:

Se ponen 10 g de una muestra de astillas secas en 50 ml de una solución acuosa de ácido clorhídrico 0,01 N, y se agitaron a 95 °C durante 6 horas. Después de agitarla de esta manera, la solución acuosa se somete a análisis cuantitativo por cromatografía de iones y la cantidad de iones acetato e iones fosfato en su interior se determina cuantitativamente. La columna usada es Yokogawa Electric's ICS-A23, y el eluyente usado es una solución acuosa que contiene carbonato sódico 2,5 mM e hidrogenocarbonato sódico 1,0 mM. Para la determinación cuantitativa, se usan curvas de calibrado de soluciones acuosas de ácido acético y de ácido fosfórico. A partir de los datos de iones acetato e iones fosfato obtenidos de esta manera, el contenido de ácido y/o su sal en la muestra se deduce en términos de peso del ácido.

#### (2) Determinación cuantitativa de iones Na, K y Ca:

Se ponen 10 g de una muestra de astillas secas en 50 ml de una solución acuosa de ácido clorhídrico 0,01 N, y se agita a 95 °C durante 6 horas. Después de agitarla de esta manera, la solución acuosa se somete a un análisis cuantitativo a través de cromatografía de iones y la cantidad de iones Na, iones K e iones Ca en su interior se determina cuantitativamente. La columna usada es Yokogawa Electric's ICS-C25, y el eluyente usado es una solución acuosa que contiene ácido tartárico 5,0 mM y ácido 2,6-piridincarboxílico 1,0 mM. Para la determinación cuantitativa, se usan curvas de calibrado de soluciones acuosas de cloruro sódico, cloruro potásico y cloruro cálcico. A partir de los datos de iones Na, iones K e iones Ca obtenidos de esta manera, el contenido de la sal de metal alcalino y la sal de metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica en la muestra de astillas secas se deduce en términos del peso del metal.

#### (3) Determinación cuantitativa del compuesto de boro:

Se ponen 100 g de una muestra de astillas secas en un crisol cerámico, y se calcinan hasta ceniza en un horno eléctrico. La ceniza resultante se disuelve en 200 ml de una solución acuosa de ácido nítrico 0,01 N, y se somete a análisis de absorción atómica para determinar de esta manera el contenido de elemento boro de la ceniza. A partir de los datos obtenidos de esta manera, el contenido del compuesto de boro de la muestra se deduce en términos de peso de ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>).

#### (4) Contenido de agua de la composición de resina de EVOH:

Se ponen 20 g de una muestra de astillas en un frasco de laboratorio, y se calientan en un secador de aire caliente a 120 °C durante 24 horas. A partir del peso de las astillas secadas de esta manera, se obtiene el contenido de agua de la muestra de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Contenido de agua (\% p)} = \{(\text{peso de la muestra original} - \text{peso de la muestra secada}) / \text{peso de la muestra original}\} \times 100$$

#### (5) Punto de descomposición:

Una muestra se seca al vacío para tener un contenido de volátiles controlado de no más del 0,1% en peso, y su punto de descomposición se mide en un dispositivo para medición TG-DTA (Seiko Electronics' TG-DTA220) de acuerdo con la condición indicada en JIS K7120. En el dispositivo, la velocidad de calentamiento de la muestra es de 10 °C/min.

(6) Velocidad de transmisión de oxígeno:

Se cortan trozos de la estructura multicapa producida, y se acondicionan a 20 °C y 65% de HR. Usando un dispositivo de medición de la velocidad de transmisión de oxígeno (Modern Control's OX-TRAN-10/50A), se mide la velocidad de transmisión de oxígeno (ml/m<sup>2</sup>.día.atm) a través de cada pieza.

(7) Índice de fusión (IF):

Usando un indexador de fusión de acuerdo con ASTM-D1238, el índice de fusión de la muestra se midió a una temperatura de 190 °C y bajo una carga de 2160 g. Para las muestras de EVOH que tenían un punto de fusión mayor de aproximadamente 190 °C, el índice de fusión de cada muestra se mide a algunas temperaturas diferentes no menores de 190 °C pero bajo la misma carga de 2160 g. A partir de los datos obtenidos, se extrapola el índice de fusión a 190 °C de la muestra.

(8) Evaluación de la capacidad de recubrimiento por co-extrusión:

Se forma una película de tres capas de dos resinas sobre un sustrato de papel por recubrimiento del sustrato con una composición de resina de EVOH y una resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico por co-extrusión de las dos resinas sobre el sustrato.

El sustrato es Kishu Papermaking's "Kinsa" (peso unitario: 80 g/m<sup>2</sup>, espesor: 100 µm, anchura: 600 mm).

El aparato usado para el recubrimiento por extrusión es como sigue: Extrusora para la composición de resina de EVOH:

Extrusora de un solo tornillo que tiene L/D = 26, y un orificio del troquel de  $\phi = 50$  mm.

Extrusora para poliolefina modificada con ácido carboxílico:

Extrusora de un solo tornillo que tiene L/D = 31 y un orificio del troquel de  $\phi = 65$  mm.

Perfil del troquel:

La anchura es 620 mm; la distancia de borde a borde es 0,7 mm; y el hueco de aire es 110 mm.

La constitución de la capa de recubrimiento co-extruida formada es capa de adhesivo/EVOH/capa de adhesivo de 25/5/25 µm de espesor. Para formarla, se usa la extrusora de EVOH y la extrusora de resina de adhesivo como en el caso anterior, un bloque de alimentación a través del cual la resina que se ha extruido fuera de las extrusoras se combinan y dividen, y el troquel T como en el caso anterior. La capa de adhesivo es de un polietileno de baja densidad lineal modificado con anhídrido maleico (Mitsui Chemical's Admer AT1188). Respecto a la condición de temperatura de recubrimiento por co-extrusión, tanto el bloque de alimentación como el troquel están a 280 °C y la velocidad de captación es de 150 m/minuto.

Las dos resinas se co-extruyen sobre el sustrato en la condición anterior, y el sustrato recubierto se evalúa como sigue:

<1> Evaluación de la resistencia al rebordeado hacia el interior:

Justo después del inicio de la operación de recubrimiento por co-extrusión, la estructura multicapa se muestrea para que tenga una longitud de 10 metros. En la muestra, la anchura de la capa de resina recubierta co-extruida se mide a intervalos de 1 metro. El valor obtenido restando la anchura de la capa medida de esta manera de la anchura del troquel indica la anchura de rebordeado hacia el interior.

Los criterios para evaluar la resistencia al rebordeado hacia el interior de las resinas co-extruidas son como siguen:

- A: La anchura del rebordeado hacia el interior es menor de 50 mm.
- B: La anchura del rebordeado hacia el interior es de 50 a 100 mm.
- C: La anchura del rebordeado hacia el interior es de 100 a 200 mm.
- D: La anchura del rebordeado hacia el interior es mayor de 200 mm.

<2> Evaluación de los aspectos de la película:

Justo después del inicio de la operación de recubrimiento por co-extrusión, después de 30 minutos y después de 3 horas, se muestrea la estructura multicapa. Las muestras se comprueban macroscópicamente para ojos de pez, vetas y decoloración.

Concretamente, se cuenta el número de ojos de pez detectables fácilmente en un área de 10 cm x 10 cm de cada muestra. Para las vetas y decoloración, cada muestra se comprueba de acuerdo con los criterios mencionados a continuación.

5 Criterios para resistencia a ojos de pez:

- A: El número de ojos de pez es menor de 5 por 100 cm<sup>2</sup>.
- B: El número de ojos de pez es de 5 a 20 por 100 cm<sup>2</sup>.
- C: El número de ojos de pez es de 20 a 50 por 100 cm<sup>2</sup>.
- D: El número de ojos de pez está por encima de 50 por 100 cm<sup>2</sup>.

10

Criterios para resistencia a vetas:

- A: No se encontraron vetas.
- B: Se encontraron algunas vetas aunque ligeras.
- C: Se encontraron algunas vetas visibles.
- D: Se encontraron muchas vetas.

15

Criterios para resistencia a decoloración:

- A: Incoloro.
- B: Ligeramente amarilleado.
- C: Visiblemente amarilleado.
- D: Muy amarilleado.

20

25

(9) Adhesividad intercapa entre capas de EVOH/poliolefina modificada con ácido carboxílico:

Justo después del inicio de la operación de recubrimiento por co-extrusión, la estructura multicapa, papel/poliolefina modificada con ácido carboxílico/EVOH/poliolefina modificada con ácido carboxílico producida se somete a una autografía de resistencia a tracción de tipo T (velocidad de tracción 350 mm/min) para medir la adhesividad intercapa entre las capas de EVOH/AD adyacentes al sustrato de papel. A partir de los datos de resistencia a desprendimiento obtenidos de esta manera, la adhesividad de la intercapa de la muestra se evalúa de acuerdo con los criterios mencionados a continuación.

30

35 Criterios para adhesividad intercapa:

- A: Por encima de 600 g/cm.
- B: De 400 a 600 g/cm (bueno para un uso práctico).
- C: De 200 a 400 g/cm (insuficiente para un uso práctico).
- D: Menor de 200 g/cm (no es bueno para un uso práctico).

40

Ejemplo 1:

Se alimentaron 86300 partes de acetato de vinilo, 34400 partes de metanol y 8,6 partes de AIBN (azobisisobutironitrilo) en un reactor de polimerización que tenía una resistencia a presión de hasta 100 kg/cm<sup>2</sup>, y se purgaron con nitrógeno con agitación. Mientras se calentaba, se introdujo etileno en su interior hasta que la temperatura interna alcanzó 60 °C y la presión de etileno alcanzó 39,5 kg/cm<sup>2</sup>. La temperatura y presión controlada se mantuvieron durante 9,2 horas y los monómeros se copolimerizaron en condiciones controladas. A continuación, se añadieron 7 partes de hidroquinona al sistema, el reactor de polimerización se dejó a una presión normal y el etileno se evaporó. A continuación, la solución de metanol se hizo pasar continuamente por una columna de purga cargada con anillos Raschig en la dirección descendente desde su parte superior, mientras que un vapor de metanol se inyectó a la columna a través de su parte inferior, con lo que el monómero de acetato de vinilo no reaccionado se purgó junto con el vapor de metanol de la columna a través de su parte superior, y se retiró a través del condensador conectado con la columna. Como resultado, se obtiene una solución de metanol del 45% de copolímero de etileno-acetato de vinilo que tenía un contenido de acetato de vinilo no reaccionado no mayor del 0,01%. El grado de polimerización del copolímero era del 30% basado en el acetato de vinilo alimentado al reactor, y el contenido de etileno del mismo era del 35% en moles.

45

50

55

A continuación, la solución en metanol del copolímero de etileno-acetato de vinilo se alimentó en un reactor de saponificación, al que se había añadido una solución de hidróxido sódico/metanol (80 g/litro) en una cantidad de 0,4 equivalentes basado en el resto acetato de vinilo del copolímero. A esto se añade después metanol de manera que la concentración de copolímero en la solución se controló que fuera del 20%. Esto se calentó a 60 °C y se hizo reaccionar durante aproximadamente 4 horas mientras el nitrógeno gaseoso se introducía en el reactor. A continuación, esto se neutralizó con ácido acético y la reacción se detuvo. El producto resultante se extruyó en agua a través de la abertura circular de una placa metálica y se depositó en su interior. El depósito resultante se cortó en astillas que tenían un diámetro de aproximadamente 3 mm y una longitud de aproximadamente 5 mm. Las astillas se

60

65

deshidrataron en un separador centrífugo, después se lavaron con una gran cantidad de agua añadida a las mismas y de nuevo se deshidrataron. De esta manera, las astillas se lavaron repetidamente con agua. El copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado tenía un grado de saponificación del 99,7% en moles.

5 Se dispersaron 10 kg de las astillas en 150 litros de agua que contenía 0,4 g/litro de ácido acético, 0,05 g/litro de dihidrogenofosfato potásico, 0,1 g/litro de acetato de calcio y 0,1 g/litro de acetato sódico, y se agitó durante 4 horas. A continuación, los gránulos resultantes se extrajeron, se deshidrataron por centrifugación, y se secaron con aire caliente a 80 °C durante 6 horas y después a 105 °C durante 24 horas.

10 El IF de los gránulos secos era de 8 g/10 min; el contenido de sal de calcio de los mismos era de 30 ppm en términos de calcio; el contenido de ácido acético y su sal del mismo era de 600 ppm en términos de ácido acético; el contenido de sal de metal alcalino del mismo era 150 ppm en términos del metal; y el contenido de derivado de ácido fosfórico del mismo era de 35 ppm en términos de ácido fosfórico. El contenido de agua de los gránulos secos era de 0,08% en peso y el punto de descomposición del mismo era de 380 °C.

15 Usando los gránulos de composición de resina de EVOH obtenidos de esta manera en este documento, se formó una película de recubrimiento de tres capas de dos resinas sobre un sustrato de papel por co-extrusión de las dos resinas. Los datos de la película de recubrimiento se dan en la Tabla 2.

20 Ejemplos 2 a 14, Ejemplos Comparativos 1 a 10:

En lugar de los gránulos de composición de resina de EVOH usados en el Ejemplo 1, se usaron los diferentes gránulos de composición de resina de EVOH mostrados en la Tabla 1. Con estos gránulos, las películas de recubrimiento se formaron sobre sustratos de papel por co-extrusión de resinas de la misma manera que en el Ejemplo 1 y se evaluaron. La dispersión acuosa de los gránulos de resina usados en este documento se preparó controlando apropiadamente el contenido de ácido acético, dihidrogenofosfato potásico, acetato cálcico, acetato sódico y ácido bórico en su interior. Los datos de las películas de recubrimiento formadas en este documento se dan en la Tabla 2.

Tabla 1

	Contenido de etileno % mol	Grado de saponificación % mol	IF g/10 min	Sal de Metal del Grupo 2 ppm	Sal de Metal Alcalino ppm	Derivado de Ácido Bórico ppm	Derivado de Ácido Fosfórico ppm	Ácido Acético / Acetato ppm	Punto de Descomposición °C	Contenido de Agua % p
Ej. 1	35	99,7	8	30	150	0	35	600	380	0,08
Ej. 2	35	99,7	8	30	350	0	35	600	380	0,08
Ej. 3	35	99,7	8	30	20	0	35	600	380	0,08
Ej. 4	35	99,7	8	30	150	0	35	1300	380	0,08
Ej. 5	35	99,7	8	30	150	0	35	80	380	0,08
Ej. 6	35	99,7	8	30	150	0	0	600	380	0,08
Ej. 7	35	99,7	20	30	150	0	35	600	380	0,08
Ej. 8	35	99,7	8	30	150	1500	35	600	380	0,08
Ej. 9	35	99,7	8	30	350	1500	35	600	380	0,08
Ej. 10	35	99,7	8	30	20	1500	35	600	380	0,08
Ej. 11	35	99,7	8	30	150	1500	35	1300	380	0,08
Ej. 12	35	99,7	8	30	150	1500	35	80	380	0,08
Ej. 13	35	99,7	8	30	150	1500	0	600	380	0,08
Ej. 14	35	99,7	8	0	150	1500	35	600	380	0,08
Ej. Co. 1	48	99,7	8	30	150	0	35	600	390	0,08
Ej. Co. 2	35	97,5	8	30	150	0	35	600	340	0,08
Ej. Co. 3	35	99,7	8	0	150	0	35	600	380	0,08
Ej. Co. 4	35	99,7	8	60	150	0	35	600	330	0,08
Ej. Co. 5	48	99,7	8	30	150	1500	35	600	390	0,08
Ej. Co. 6	35	97,5	8	30	150	1500	35	600	340	0,08
Ej. Co. 7	35	99,7	8	0	350	1500	35	600	380	0,08
Ej. Co. 8	35	99,7	8	0	20	1500	35	600	380	0,08
Ej. Co. 9	35	99,7	8	0	150	1500	35	1300	380	0,08
Ej. Co. 10	35	99,7	8	0	150	1500	35	80	380	0,08

Tabla 2

	OTR*1	Rebordeado hacia dentro	Adhesividad de Intercapa	Ensayo de Recubrimiento por Co-extrusión *2														
				Ojos de Pez					Vetas					Decoloración				
				Muestras Recientes	Después de 30 minutos	Después de 3 horas	Muestras Recientes	Después de 30 minutos	Después de 3 horas	Muestras Recientes	Después de 30 minutos	Después de 3 horas	Muestras Recientes	Después de 30 minutos	Después de 3 horas			
Ej. 1	2,2	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	A				
Ej. 2	2,2	A	A	A	A	B	A	A	A	B	B	B	B	B				
Ej. 3	2,2	A	D	A	A	B	A	A	A	B	B	A	A	A				
Ej. 4	2,2	A	A	A	A	C	A	A	A	C	A	A	A	A				
Ej. 5	2,2	A	A	A	A	B	A	A	A	B	B	B	B	B				
Ej. 6	2,2	A	A	A	A	B	A	A	A	B	B	B	B	B				
Ej. 7	2,2	D	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B				
Ej. 8	2,2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A				
Ej. 9	2,2	A	A	A	A	B	A	A	A	B	B	B	B	B				
Ej. 10	2,2	A	D	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A				
Ej. 11	2,2	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	A				
Ej. 12	2,2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B				
Ej. 13	2,2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B				
Ej. 14	2,2	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	A				
Ej. Co. 1	12,8	A	D	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A				
Ej. Co. 2	1,1	A	B	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D				
Ej. Co. 3	2,2	A	A	B	D	D	B	D	D	D	A	A	A	A				
Ej. Co. 4	2,2	A	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D				
Ej. Co. 5	12,8	A	D	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A				
Ej. Co. 6	11	A	B	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D				
Ej. Co. 7	2,2	A	A	B	B	C	A	B	B	C	B	B	B	C				
Ej. Co. 8	2,2	A	D	B	B	C	A	B	B	B	A	A	A	A				
Ej. Co. 9	2,2	A	A	C	C	C	A	C	C	C	A	A	A	A				
Ej. Co. 10	2,2	A	A	B	B	C	A	B	B	C	B	B	B	C				

\*1 OTR cc/m<sup>2</sup>.día.atm. \*2 Constitución de la capa, papel/AD/EVOH/AD = 100/25/5/25 µm de espesor.



**Aplicabilidad industrial**

De acuerdo con la invención, se proporcionan estructuras multicapa con buena adhesividad intercapa, métodos para producirlas y composiciones de resina adecuadas para las mismas. Las estructuras multicapa se producen por co-extrusión de un fundido multicapa que comprende una capa de una composición de resina de un copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) y una capa de resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la misma, y tiene las ventajas de estabilidad térmica mejorada (capacidad de trabajado a largo plazo) durante su producción, especialmente en la producción de las mismas por co-extrusión a altas temperaturas, y estabilidad mejorada en el moldeo por co-extrusión, especialmente en líneas de moldeo de alta velocidad. Las estructuras multicapa son útiles como diversos recipientes. En particular, pueden trabajarse para formar cajas de cartón, copas y otros recipientes en los que pueden almacenarse distintas bebidas y otros durante un periodo de tiempo largo.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico que contiene de 100 a 5000 ppm, en términos del peso de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), de un compuesto de boro, de 100 a 1000 ppm, en términos del peso de ácido libre, de un ácido carboxílico y/o su sal, de 50 a 300 ppm, en términos del peso del metal, de una sal de metal alcalino, de 10 a 50 ppm, en términos del peso del metal, de una sal de un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica, y de 10 a 100 ppm, en términos del peso de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), de un derivado de ácido fosfórico, y que tiene un contenido de etileno del 25 al 45% en moles y un grado de saponificación de al menos el 99%, en la que los contenidos de dicho compuesto de boro, de dicho ácido carboxílico y/o su sal, de dicha sal de metal alcalino, de dicha sal de un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica y de dicho derivado de ácido fosfórico se miden de acuerdo con los métodos descritos en los párrafos [0093] a [0095] de la solicitud tal cual se ha publicado.
2. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el ácido carboxílico y/o su sal es ácido acético y/o su sal.
3. La composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, cuyo índice de fusión (a 190 °C y bajo una carga de 2160 g) está entre 3 y 15 g/10 minutos.
4. La composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, cuyo punto de descomposición (JISK 7120) está entre 350 y 400 °C.
5. La composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, cuyo contenido de agua está entre el 0,02 y 0,15% en peso.
6. Uso de la composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en co-extrusión.
7. Uso de la composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en recubrimiento por co-extrusión.
8. Una estructura multicapa que tiene al menos una capa de la composición de resina de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
9. La estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 8, que tiene al menos una capa de resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la capa de la composición de resina.
10. La estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en la que el espesor de la capa de composición de resina está entre 2 y 30  $\mu m$ .
11. Una estructura multicapa que tiene una capa de co-extrusión del fundido multicapa que comprende una capa de una composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y una capa de una resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la misma.
12. La estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 11, en la que la capa de la composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico tiene un espesor de 2 a 30  $\mu m$ .
13. La estructura multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, en la que la resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico tiene una densidad de 0,88 a 0,94  $g/cm^3$  y un índice de fusión (a 190 °C bajo una carga de 2160 g) que está entre 3 y 15 g/10 min.
14. La estructura multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, que tiene un recubrimiento de co-extrusión del fundido multicapa sobre un sustrato.
15. La estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 14, en la que el sustrato es papel.
16. La estructura multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, a través de la cual la velocidad de transmisión de oxígeno a 20 °C y 65% de HR está entre 1 y 10  $cc/m^2 \cdot día \cdot atm$ .
17. Un procedimiento para producir la estructura multicapa de las reivindicaciones 11 a 16, en el que la velocidad de captación para co-extrusión es al menos 100 m/min.
18. Un procedimiento para producir la estructura multicapa de las reivindicaciones 11 a 16, en el que la temperatura del troquel para co-extrusión es al menos 240 °C.