

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 667**

51 Int. Cl.:

C08K 5/55 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

C08K 3/38 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10158467 .0**

96 Fecha de presentación: **05.10.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **2196312**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2010**

54 Título: **Estructura de múltiples capas y procedimiento para producir la misma**

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, JP

72 Inventor/es:
Kawai, Hiroshi

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 386 667 T3

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

DESCRIPCIÓN

Estructura de múltiples capas y procedimiento para producir la misma

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a estructuras de múltiples capas que se producen a través de la coextrusión de una masa fundida de múltiples capas que comprende una capa de una composición de resina de copolímero de etileno–alcohol vinílico (al que se hace referencia a continuación en el presente documento a menudo como EVOH) y una
10 capa de una resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la misma y que tienen las ventajas de una estabilidad térmica mejorada (labrabilidad a largo plazo) en su producción, especialmente al producir las mismas a través de la coextrusión a unas temperaturas elevadas, una estabilidad de moldeo por coextrusión mejorada especialmente en líneas de moldeo de alta velocidad, y una adherencia entre capas mejorada, y también se refiere a un procedimiento para producir las mismas, y a unas composiciones de resina adecuadas para las
15 mismas.

Antecedentes de la técnica

El EVOH es un material de polímero útil que tiene unas buenas propiedades de barrera de oxígeno, resistencia de aceite, propiedades antiestáticas y resistencia mecánica, y se usa ampliamente para varios materiales de envoltura y empaquetado tal como películas, láminas, recipientes, etc. En el caso en el que se usa EVOH para varios materiales de envoltura y empaquetado, han de tomarse en consideración no sólo su capacidad para las aplicaciones previstas sino también sus condiciones macroscópicas, incluyendo una ligera decoloración, pequeñas perforaciones, ojos de pez, estrías y rugosidad superficial, así como su transparencia.

25 El EVOH presenta algunos problemas. Cuando se moldea en fundido, éste está a menudo decolorado, y sus piezas moldeadas a menudo tienen pequeñas perforaciones, ojos de pez y estrías y sus superficies se vuelven a menudo rugosas. Para solucionar los problemas, varios procedimientos tal como los que se mencionan a continuación se han propuesto hasta la fecha.

30 En general, el EVOH se obtiene saponificando un copolímero de etileno–acetato de vinilo con un metal alcalino cáustico añadido al mismo. Sin embargo, cuando el producto saponificado resultante se moldea directamente en fundido, éste se piroliza fácilmente. Como resultado, su viscosidad en fundido se reduce en gran medida y, además, éste se decolora perceptiblemente. Por lo tanto, usar directamente el producto saponificado es imposible. Para solucionar el problema, se han propuesto muchos procedimientos. Por ejemplo, el EVOH podría mejorarse en cierto
35 grado lavando éste completamente con agua o sumergiendo el mismo en un ácido o una disolución ácida, del modo que se describe en la publicación de patente de Japón con n.º 37664/ 1971, las patentes de Japón abiertas a inspección pública con n.ºs 25048/ 1973, 88544/ 1976, 88545/ 1976, la publicación de patente de Japón con n.º 19242/ 1980, etc.

40 Algunos tipos de sales de metal son extremadamente efectivos para mejorar la estabilidad térmica del EVOH, y se da a conocer la adición de una sal de metal a EVOH para mejorar la moldeabilidad en fundido del EVOH, por ejemplo, en las patentes de Japón abiertas a inspección pública con n.ºs 954/ 1977, 955/ 1977, 41204/ 1981, etc.

45 La adición de olefinas, poliolefinas copolimerizadas con compuesto de tipo vinilsilano y similar a EVOH para eliminar estrías de las piezas moldeadas de EVOH debido a su efecto elástico se da a conocer en la patente de Japón abierta a inspección pública con n.º 197138/ 1991.

50 En la patente de Japón abierta a inspección pública con n.º 66262/ 1989 (USP 5.118.743), se describe una composición de resina de EVOH que contiene de 5 a 500 ppm, en términos del metal, de una sal de un metal del grupo 2 de la tabla periódica, de 20 a 2.000 ppm de una sustancia ácida que tiene un punto de ebullición de no menos de 180 °C, y de 100 a 2.000 ppm de una sustancia ácida que tiene un punto de ebullición de no más de 120 °C.

55 En dicha publicación de patente, se hace referencia al ácido bórico para la sustancia ácida que tiene un punto de ebullición de no menos de 180 °C, y al ácido acético para la sustancia ácida que tiene un punto de ebullición de no más de 120 °C. Sin embargo, éstos se encuentran entre un gran número de compuestos que se ejemplifican en la publicación. El contenido de la sal de un metal del grupo 2 de la tabla periódica en la composición de resina que se muestra en los ejemplos es 100 ppm o más, en términos del metal, y éste es mucho más grande que el contenido de la misma que puede preferirse para la composición de la presente invención.

60 Cuando la composición de EVOH procesada de acuerdo con el procedimiento propuesto se moldea en un procedimiento de extrusión en fundido ordinario (a una temperatura de extrusión más alta en aproximadamente 20 °C que el punto de fusión de EVOH), su moldeabilidad podría mejorarse en cierto grado. Sin embargo, cuando ésta se moldea con unas condiciones severas, por ejemplo, a una temperatura más alta en 30 °C o más, especialmente
65 en 50 °C o más, que el punto de fusión de EVOH, ésta se deteriora perceptiblemente en la máquina de moldeo por extrusión. Como resultado, las películas moldeadas tendrán muchos ojos de pez y estrías, y sus apariencias son

malas. Después de todo, podrían no obtenerse unas piezas moldeadas practicables.

Se ha popularizado la coextrusión de EVOH con otras resinas termoplásticas para producir estructuras de múltiples capas. Las estructuras de múltiples capas requieren una adherencia entre capas entre la capa de EVOH y la capa de resina adyacente, por lo que, por lo tanto, se necesita un EVOH capaz de garantizar la adherencia entre capas y que tenga un alto nivel de estabilidad en fundido, especialmente una estabilidad en fundido de larga duración mejorada incluso a unas temperaturas elevadas. A partir de este punto de vista, las propiedades de varios tipos de EVOH que se mencionan anteriormente son poco satisfactorias.

En el caso en el que se extruye y se moldea EVOH a alta velocidad con el fin de garantizar una buena productividad, es a menudo ventajoso reducir su viscosidad en fundido. Esto se hace para aumentar la producción de resina a un nivel predeterminado de energía aplicada. En una extrusión de alta velocidad de este tipo, la resina tendrá que fundirse y moldearse a unas temperaturas elevadas, a las que, no obstante, la masa fundida de resina se deteriorará en gran medida.

En particular, en el caso en el que una masa fundida de múltiples capas que contiene EVOH se reviste sobre un sustrato tal como papel o similar, la capa de EVOH que va a formarse ha de ser delgada y uniforme, con el fin de reducir los costes de producción y garantizar las propiedades de barrera de gas de las estructuras en capas. En ese caso, la resina se deteriorará mucho y sus piezas moldeadas tendrán muchos defectos.

En la patente de Japón abierta a inspección pública con n.º 192564/ 1984, se da a conocer una estructura laminada que comprende una capa de EVOH que contiene ácido bórico y una capa de una poliolefina modificada con ácido carboxílico. En el presente caso, se añade ácido bórico a EVOH con el fin de mejorar la adherencia entre capas de la estructura laminada. No se hace referencia alguna en la publicación de patente, en relación con la estabilidad en fundido del EVOH. Además, no se hace referencia alguna en la misma, en relación con cualesquiera otros componentes menores excepto al ácido bórico que puede añadirse al EVOH.

2. Técnica anterior citada

2.1 Documento EP-A-0 930 339 (D1)

D1 se refiere a una composición de resina que comprende (A) un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVOH) saponificado con un contenido en etileno de un 20 a un 60 por ciento en moles y un grado de saponificación de no menos de un 90 por ciento en moles, y que contiene en su interior (B) un compuesto de boro como un componente esencial, (C) ácido acético como un componente opcional, y al menos un compuesto seleccionado de entre (D) una sal de ácido acético y (E) un compuesto de ácido fosfórico como un componente esencial, en el que el contenido de los componentes aditivos respectivos por 100 partes en peso de EVOH (A) son tal como sigue: compuesto de boro (B): de 0,001 a 1 partes en peso en función del boro; ácido acético (C): 0 a 0,05 partes en peso; sal de ácido acético (D): de 0,001 a 0,05 partes en peso en función del metal; y compuesto de ácido fosfórico (E): de 0,0005 a 0,05 partes en peso en función del radical fosfato (página 3, líneas 28 a 38).

2.2 Documento EP-A-0 906 924 (D2)

D2 se refiere a una composición de resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVOH) saponificado que comprende un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVOH) saponificado (A) que tiene un contenido en etileno de un 20 a un 60 por ciento en moles y un grado de saponificación de no menos de un 90 por ciento en moles, acetato de magnesio y/o acetato de calcio (B) como un componente esencial y al menos uno de ácido acético (C), un compuesto de boro (D) y acetato de sodio (E) como un componente opcional. Los contenidos de los componentes respectivos en dicha composición, en relación con 100 partes en peso de EVOH (A), son tal como sigue: acetato de magnesio y/o acetato de calcio (B): de 0,001 a 0,02 partes en peso en función del metal; ácido acético (C): 0 a 0,05 partes en peso; compuesto de boro (D): 0 a 1 partes en peso en función del boro; y acetato de sodio (E): 0 a 0,1 partes en peso en función del metal.

2.3 Documento EP-A-0 937 557 (D3)

D3 se refiere a un procedimiento de producción continua de gránulos de copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado extruyendo continuamente una solución de copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado en forma de cadena en un líquido de coagulación y a continuación cortar la cadena resultante, caracterizado por que la relación entre el peso X del líquido de coagulación y el peso Y de la cadena del copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado, a saber la relación X/ Y, se ajusta de 50 a 10.000 (reivindicación 1).

2.4 Documento US-A-5.032.632 (D4)

D4 se refiere a una composición de un copolímero de etileno y alcohol vinílico, de un 0,01 a un 0,5 por ciento en peso de una sal de metal monovalente o divalente de un ácido carboxílico alifático que tiene de 3 a 9 átomos de carbono y de un 0,05 a un 0,5 por ciento en peso de un antioxidante fenólico impedido.

En la patente de Japón abierta a inspección pública con n.º 234645/ 1992, se da a conocer un revestimiento por coextrusión de una masa fundida de múltiples capas que comprende EVOH y una poliolefina modificada con ácido, sobre un sustrato de papel. En el presente caso, no obstante, no se hace referencia alguna en relación con la condición preferida del EVOH.

5 En los antecedentes que se indican anteriormente, el objeto de la presente invención es proporcionar estructuras de múltiples capas que se producen a través de la coextrusión de una masa fundida de múltiples capas que comprende una capa de una composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico (al que se hace referencia a continuación en el presente documento a menudo como EVOH) y una capa de una resina de poliolefina modificada
10 con ácido carboxílico adyacente a la misma y que tienen las ventajas de una estabilidad térmica mejorada (labrabilidad a largo plazo) en su producción, especialmente al producir las mismas a través de la coextrusión a unas temperaturas elevadas, una estabilidad de moldeo por coextrusión mejorada especialmente en líneas de moldeo de alta velocidad, y una adherencia entre capas mejorada, y proporcionar también un procedimiento para producir las mismas, y composiciones de resina adecuadas para las mismas.

15 Divulgación de la invención

El objeto de la invención se alcanza proporcionando una estructura de múltiples capas que se produce a través de la coextrusión de una masa fundida de múltiples capas que comprende una capa de una composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico que contiene de 100 a 5.000 ppm, en términos de ácido bórico (H_3BO_3), de un compuesto de boro, de 100 a 1.000 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 en etileno de un 25 a un 45 % en moles y un grado de saponificación de al menos un 99 %, y una capa de una resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la misma.

25 El objeto de la invención se alcanza también proporcionando una estructura de múltiples capas que se produce a través de la coextrusión de una masa fundida de múltiples capas que comprende una capa de una composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico que contiene 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 en etileno de un 25 a un 45 % en moles y un grado de saponificación de al menos un 99 %, y una capa de una resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la misma. En el presente caso, preferiblemente, la composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico contiene de 100 a 5.000 ppm, en términos de ácido bórico (H_3BO_3), de un compuesto de boro, o contiene de 100 a 1.000 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 En las estructuras de múltiples capas, preferiblemente, 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. Preferiblemente, 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 Preferiblemente, la composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico tiene un índice de fusión (a 190 °C con una carga de 2.160 g) que se encuentra entre 3 y 15 g/ 10 min; y su punto de descomposición (JISK 7120) se encuentra entre 350 y 400 °C.

45 Preferiblemente, la capa de composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico tiene un espesor de 2 a 30 μm ; 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 con una carga de 2.160 g) que se encuentra entre 3 y 15 g/ 10 min; la masa fundida de múltiples capas se reviste por encima de un sustrato, más preferiblemente por encima de un sustrato de papel a través de la coextrusión; y la velocidad de transmisión de oxígeno a través de la estructura de múltiples capas a 20 °C y un 65 % de HR se encuentra entre 1 y 10 $cc/ m^2 \cdot día \cdot atm$.

50 El objeto de la invención se alcanza también proporcionando un procedimiento para producir las estructuras de múltiples capas que se mencionan anteriormente, en el que la velocidad de enrollado para la coextrusión es de al menos 100 m/ min, o la temperatura de la boquilla para la coextrusión es de al menos 240 °C.

55 El objeto de la invención se alcanza también proporcionando una composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico que contiene de 100 a 5.000 ppm, en términos de ácido bórico (H_3BO_3), de un compuesto de boro, de 100 a 1.000 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 en etileno de un 25 a un 45 % en moles y un grado de saponificación de al menos un 99 %.

60 El objeto de la invención se alcanza también proporcionando una composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico que contiene de 100 a 5.000 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 en etileno de un 25 a un 45 % en moles y un grado de saponificación de al menos un 99 %.
65 Preferiblemente, la composición de resina contiene de 100 a 1.000 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.

Preferiblemente, 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.

- 5 Preferiblemente, el índice de fusión (a 190 °C y con una carga de 2.160 g) de la composición de resina se encuentra entre 3 y 15 g/ 10 min; el punto de descomposición (JISK 7120) de la misma se encuentra entre 350 y 400 °C; y el contenido en agua de la misma se encuentra entre un 0,02 y un 0,15 % en peso.

- 10 Preferiblemente, la composición de resina es para la coextrusión, especialmente para el revestimiento por coextrusión.

- 15 El objeto de la invención se alcanza también proporcionando una estructura de múltiples capas que tiene al menos una capa de la composición de resina que se menciona anteriormente. Preferiblemente, la estructura de múltiples capas tiene al menos una capa de resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la capa de composición de resina. Preferiblemente, el espesor de la capa de composición de resina se encuentra entre 2 y 30 μm .

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

- 25 El contenido en etileno de EVOH es de al menos un 25 % en moles, pero preferiblemente de al menos un 30 % en moles, más preferiblemente de al menos un 33 % en moles. Si su contenido en etileno es menor de un 25 % en moles, la estabilidad térmica del EVOH durante la extrusión en fundido será pobre, y el EVOH gelificará fácilmente. Si es éste el caso, las piezas moldeadas de EVOH tendrán estrías y ojos de pez. Los problemas son especialmente notables durante una operación a largo plazo a más alta temperatura o más alta velocidad que con condiciones ordinarias. El contenido en etileno de EVOH es como máximo de un 45 % en moles, pero preferiblemente como máximo de un 40 % en moles, más preferiblemente como máximo de un 37 % en moles. Si su contenido en etileno es más grande que un 45 % en moles, las propiedades de barrera de gas de EVOH serán pobres, y el EVOH podría no mantener las características intrínsecas al mismo. En particular, el espesor de la capa de EVOH, encontrándose generalmente entre 2 y 30 μm en muchas estructuras de múltiples capas de la invención, es menor que el de las piezas moldeadas ordinarias, y las propiedades de barrera de gas de la capa de EVOH, si no son buenas, tendrán grandes influencias sobre las estructuras de múltiples capas. Además, si el contenido en etileno de EVOH es demasiado alto, la adherencia del mismo a las capas de resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico será pobre.

- 35 Preferiblemente, el EVOH tiene un grado de saponificación de al menos un 99 %, más preferiblemente de al menos un 99,5 %. Si su grado de saponificación es menor de un 99 %, las propiedades de barrera de gas de EVOH serán pobres y la estabilidad en fundido del mismo también será pobre. La materia es importante para las estructuras de múltiples capas de la invención durante una operación a largo plazo a más alta temperatura o más alta velocidad que con condiciones ordinarias, del modo que se menciona anteriormente en el presente documento.

- 45 El índice de fusión (a 190 °C y con una carga de 2.160 g) de la composición de resina de EVOH de la invención no se define específicamente, encontrándose generalmente entre 0,1 y 50 g/ 10 min, pero preferiblemente entre 1 y 15 g/ 10 min. Si su índice de fusión se encuentra por encima de 15 g/ 10 min, la resistencia mecánica de las piezas moldeadas será baja y podría no estar en el nivel practicable. Si es éste el caso, además, la viscosidad en fundido de la composición será demasiado baja cuando la composición se moldea en fundido a unas temperaturas elevadas, y las piezas moldeadas resultantes formarán cuellos estrechos. En la presente condición, la composición será difícil de moldear de forma estable. Más preferiblemente, el índice de fusión de la composición es como máximo de 12 g/ 10 min, más preferiblemente como máximo de 10 g/ 10 min. Por otro lado, cuando su índice de fusión es menor que 3 g/ 10 min y cuando la composición se moldea en fundido en películas a alta velocidad de enrollado, entonces las películas estarán a menudo rotas debido a que la viscosidad en fundido de la composición que se está moldeando será demasiado alta. En la presente condición, la composición será difícil de moldear en fundido. Además, cuando su índice de fusión es menor que 3 g/ 10 min y cuando la composición se moldea a unas temperaturas elevadas durante una operación a largo plazo, entonces las piezas moldeadas resultantes tendrán a menudo ojos de pez y estrías. Además, la producción de resina a un nivel predeterminado de energía aplicada será baja en la presente condición. A partir de estos puntos de vista, el índice de fusión de la composición de resina de EVOH de la invención es más preferiblemente de al menos 4 g/ 10 min, más preferiblemente de al menos 6 g/ 10 min.

- 60 Para controlar el índice de fusión de la composición de resina de EVOH, por ejemplo, puede emplearse cualquiera de (1) un procedimiento de control de la cantidad del catalizador de polimerización que va a usarse, la temperatura de polimerización y otros, para controlar de este modo el grado de polimerización del polímero que se está produciendo, (2) un procedimiento de copolimerización de monómeros con un comonómero reticulable tal como viniltrimetoxisilano o similar para dar el polímero, (3) un procedimiento de adición de un compuesto reticulable tal como ácido bórico o similar al polímero que se ha producido, (4) un procedimiento de mezclar EVOH que tiene un alto grado de polimerización y EVOH que tiene un bajo grado de polimerización para controlar de este modo el grado

de polimerización de la mezcla de polímero resultante, etc. Si se desea, estos procedimientos pueden combinarse. De acuerdo con el procedimiento tal como se describe anteriormente, se obtiene una composición de resina de EVOH que tiene un índice de fusión deseado.

- 5 Si se desea, cualesquiera otros comonómeros [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 interferencia con el objeto de la invención. Asimismo, si se desea, cualquiera de plastificantes, estabilizantes térmicos, materiales absorbentes de UV, antioxidantes, colorantes, cargas, espesantes y otras resinas (por ejemplo, poliamidas, copolímeros de etileno-acetato de vinilo parcialmente saponificados, etc.) pueden añadirse a la composición de resina dentro del intervalo sin interferencia con el objeto de la invención.

15 El procedimiento de producción de EVOH para su uso en la invención se describe con detalle a continuación en el presente documento. Para producir éste, se polimeriza etileno con un éster vinílico de cualquier forma deseada de polimerización de disolución, polimerización de suspensión, polimerización de emulsión o polimerización a granel y de cualquier modo deseado de polimerización continua o discontinua. Se describe un ejemplo de polimerización discontinua de disolución para producir el polímero, para el que la condición de polimerización es tal como sigue.

20 Disolvente:

Se prefieren alcoholes, pero cualesquiera otros disolventes orgánicos (por ejemplo, dimetilsulfóxido, etc.) capaz de disolver etileno, ésteres vinílicos y copolímeros de etileno-éster vinílico pueden usarse también. Alcoholes que pueden usarse en el presente caso incluyen alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol n-butílico, alcohol t-butílico, etc. Se prefiere especialmente el alcohol metílico.

25 Catalizador:

30 Pueden usarse iniciadores de tipo azonitrilo tal 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 orgánicos tal como peróxido de isobutirilo, peroxineodecanoato de cumilo, peroxicarbonato de diiso-propilo, peroxidicarbonato de di-n-propilo, peroxineodecanoato de t-butilo, peróxido de lauroilo, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de t-butilo, etc.

35 Temperatura:

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

Tiempo:

40 De 2 a 15 horas, preferiblemente de 3 a 11 horas.

Grado de polimerización:

45 De un 10 a un 90 %, preferiblemente de un 30 a un 80 % basándose en el éster vinílico que se alimenta en el reactor.

Contenido en resina de la solución después de la polimerización:

50 De un 5 a un 85 %, preferiblemente de un 20 a un 70 %.

55 Excepto para ésteres vinílicos y de etileno, cualesquiera otros monómeros capaces de copolimerizarse con los mismos, por ejemplo, propileno, butileno, ácidos carboxílicos insaturados o sus ésteres [tal como ácido (met)acrílico, (met)acrilatos (por ejemplo, ésteres metílicos o etílicos), etc.], vinilpirrolidonas (por ejemplo, N-vinilpirrolidona, etc.) pueden usarse como comonómeros.

60 Después de se hayan polimerizado los monómeros durante un periodo predeterminado de tiempo para dar el copolímero previsto que tiene un grado predeterminado de polimerización, un inhibidor de polimerización puede añadirse al mismo, si se desea. A continuación, el gas etileno sin reaccionar se evapora, y el éster vinílico sin reaccionar se purga. Para purgar el copolímero de etileno-éster vinílico con respecto al éster vinílico sin reaccionar después de la retirada del etileno con respecto al copolímero a través de evaporación, por ejemplo, la disolución de copolímero se pasa continuamente por una columna llena de anillos de Raschig, en el sentido hacia debajo a un caudal constante, mientras que un vapor de un disolvente orgánico tal como metanol o similar se inyecta en la columna desde su parte inferior, mediante lo cual un vapor mezclado del disolvente orgánico tal como metanol o similar y el éster vinílico sin reaccionar sale de la columna a través de su parte superior, y la disolución de copolímero a partir de la que se retiró el éster vinílico sin reaccionar se saca de la columna a través de su parte inferior.

Un catalizador alcalino se añade a la disolución de copolímero a partir de la que se retiró el éster vinílico sin reaccionar, y éste saponifica el resto de éster vinílico del copolímero. Para esto, puede emplearse cualquiera de saponificación continua o discontinua. El catalizador alcalino incluye, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, alcoholatos de metal alcalino, etc. Se describe un ejemplo de saponificación discontinua, para el que la condición es tal como sigue.

Concentración de la disolución de copolímero:

De un 10 a un 50 %.

Temperatura de reacción:

De 30 a 60 °C.

Cantidad de catalizador que va a usarse:

De 0,02 a 0,6 equivalentes (basándose en el éster vinílico).

Tiempo:

De 1 a 6 horas.

Después de haberse procesado de este modo, el EVOH se neutraliza opcionalmente y a continuación se lava para retirar el catalizador alcalino, las sales que se producen como productos secundarios y otras impurezas partir del mismo.

Si se desea, pueden añadirse varios compuestos al EVOH. Con el fin de garantizar más favorablemente el efecto de la invención, es deseable sumergir el EVOH en una solución del compuesto que se menciona anteriormente. Esto puede llevarse a cabo o bien en un procedimiento discontinuo o bien en un procedimiento continuo. Para su morfología, el producto saponificado puede encontrarse en cualquier forma de polvos, gránulos, gránulos esféricos, perlas cilíndricas, etc.

De forma deseable, la composición de resina de EVOH de la invención contiene de 100 a 5.000 ppm, en términos de ácido bórico (H_3BO_3), de un compuesto de boro, como su estabilidad térmica, especialmente su labrabilidad a largo plazo a unas temperaturas elevadas puede mejorarse.

Para el compuesto de boro que va a usarse en la invención, se prefieren el ácido bórico y sus derivados, tal como ésteres y sales de ácido bórico, etc. El ácido bórico incluye ácido ortobórico, ácido metabórico, ácido tetrabórico, etc.; y sus sales incluyen metaborato de sodio, tetraborato de sodio, pentaborato de sodio, bórax, borato de litio, borato de potasio, etc. Los ésteres del ácido bórico incluyen borato trietilico, borato trimetilico, etc. De éstos, se prefieren el ácido ortobórico (se hace referencia a éste a continuación en el presente documento como ácido bórico), bórax y sus derivados, por ser efectivos y económicos.

Preferiblemente, el contenido en compuesto de boro de la composición de resina se encuentra entre 100 y 5.000 ppm en términos de ácido bórico (H_3BO_3). Más preferiblemente, éste es de al menos 500 ppm, más preferiblemente de al menos 1.000 ppm. Encontrándose el contenido en compuesto de boro dentro del intervalo definido, el EVOH podría tener una buena extruibilidad en fundido como su fluctuación de par de fuerzas en fundido con el calor pudiera retardarse. Más preferiblemente, el contenido en compuesto de boro es como máximo de 3.000 ppm, más preferiblemente como máximo de 2.000 ppm. Si éste se encuentra por encima de 5.000 ppm, el ácido bórico aumentará localmente en la composición de resina y la composición se gelificará fácilmente. Si es éste el caso, los productos moldeados en fundido de la composición tendrán muchos ojos de pez y geles, y el moldeo de la composición terminará en fallo. Por otro lado, si el contenido en compuesto de boro es menor de 100 ppm, el efecto previsto de la invención será difícil de conseguir.

Preferiblemente, la composición de resina de EVOH de la invención contiene de 100 a 1.000 ppm, en términos del ácido libre, de un ácido carboxílico y/o su sal. Conteniendo esto, podría evitarse que los productos moldeados en fundido de la composición se decoloraran.

El ácido carboxílico no se define específicamente, incluyendo, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, etc. Se prefiere más el ácido acético. Ácidos carboxílicos con una pluralidad de grupos carboxilo en la molécula (ácidos polibásicos), tal como ácido adípico, ácido ftálico y otros, son poco favorables para la invención, debido a que éstos reticularán las moléculas de EVOH para empeorar la estabilidad térmica de la composición de resina. Por lo tanto, en la invención se prefiere el uso de ácidos carboxílicos monobásicos.

El intervalo preferido del contenido del ácido carboxílico y/o su sal en la composición se encuentra entre 100 y 1.000 ppm en términos del ácido libre. Más preferiblemente, el contenido es de al menos 150 ppm, más preferiblemente de

al menos 200 ppm. Si su contenido es menor que 100 ppm, el ácido carboxílico y/o su sal añadida serán poco efectivos para evitar la decoloración de las piezas moldeadas, y las piezas moldeadas tendrán una coloración amarillenta. Más preferiblemente, el contenido es como máximo de 500 ppm, más preferiblemente como máximo de 400 ppm. Si su contenido se encuentra por encima de 1.000 ppm, el ácido carboxílico y/o su sal añadida formarán geles en los productos moldeados en fundido, especialmente en una operación de moldeo en fundido a largo plazo. Demasiado de esto dará lugar a ojos de pez y geles, y las piezas moldeadas de la composición tendrán unas apariencias pobres.

Preferiblemente, la composición de resina de EVOH de la invención contiene al menos 50 ppm, en términos del metal, de una sal de metal alcalino. Conteniendo esto, la composición podría presentar una buena adherencia al adhesivo que va a coextruirse con la misma, y las piezas moldeadas coextruidas podrían tener una buena adherencia entre capas. El contenido en sal de metal alcalino se encuentra entre 50 y 300 ppm.

La sal de metal alcalino no se define específicamente, incluyendo, por ejemplo, sales de sodio, sales de potasio, etc. Las sales de metal pueden ser carboxilatos, fosfatos, boratos, etc., pero se prefieren lactatos o acetatos. Se prefieren especialmente los acetatos.

En una operación de moldeo a alta temperatura, el contenido en metal alcalino es de 50 a 300 ppm en términos del metal, más preferiblemente de al menos 70 ppm, más preferiblemente de al menos 90 ppm. Si es menor de 50 ppm, esto dará lugar a un fallo de adhesión en la operación de moldeo por coextrusión. Más preferiblemente, el contenido en metal alcalino es como máximo de 250 ppm, más preferiblemente como máximo de 200 ppm. Si se encuentra por encima de 300 ppm, este se descompondrá en una operación de moldeo a alta temperatura, y las piezas moldeadas se decolorarán y tendrán unas apariencias pobres.

Para un moldeo en fundido estable a largo plazo de la misma, la composición de resina de EVOH de la invención contiene preferiblemente una sal de un metal del grupo 2 de la tabla periódica. Su contenido no se define específicamente, pero generalmente se encuentra entre 10 y 200 ppm en términos del metal. La sal de un metal del grupo 2 de la tabla periódica no se define específicamente, incluyendo sales de magnesio, sales de calcio, sales de bario, etc. Las sales de metal podrían ser de carboxilatos, fosfatos, boratos, etc., pero se prefieren especialmente los acetatos.

Especialmente para garantizar un moldeo en fundido estable a largo plazo de la misma a unas temperaturas elevadas, es deseable que la composición contenga de 10 a 50 ppm, en términos del metal, de una sal de este tipo de un metal del grupo 2 de la tabla periódica. Conteniendo esto, la composición podría moldearse en 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 piezas moldeadas con unas buenas apariencias.

Más preferiblemente, el contenido de la sal de un metal del grupo 2 de la tabla periódica en la composición es de al menos 15 ppm, más preferiblemente de al menos 20 ppm. Si es menor que 10 ppm, las películas de la composición que se forman en la operación de moldeo en fundido a largo plazo a alta temperatura tendrán unos ojos de pez aumentados en sus superficies. Más preferiblemente, el contenido es como máximo de 45 ppm, más preferiblemente como máximo de 40 ppm. Si se encuentra por encima de 50 ppm, la composición formará espuma en la boquilla de extrusora a través de la que ésta se moldea en fundido a unas temperaturas elevadas (alrededor de 280 °C), mediante lo cual sus piezas moldeadas tendrán huecos y pequeñas perforaciones.

Preferiblemente, 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. Conteniendo esto, la composición se decolorará poco mientras que se moldea en fundido, y apenas gelificará. El derivado de ácido fosfórico no se define específicamente, incluyendo ácido fosfórico y sus sales, etc. Las sales de ácido fosfórico que pueden encontrarse en la composición podrían ser cualquiera de fosfatos primarios, fosfatos secundarios y fosfatos terciarios, los cationes de los cuales tampoco se definen específicamente. Preferiblemente, no obstante, las sales son sales de metal alcalino y sales de un metal del grupo 2 de la tabla periódica tal como las que se mencionan anteriormente.

En concreto, el derivado de ácido fosfórico incluye dihidrogenofosfato de sodio, dihidrógenofosfato de potasio, hidrogenofosfato de disodio, hidrogenofosfato de dipotasio; y especialmente se prefiere el dihidrogenofosfato de potasio.

Más preferiblemente, el contenido en derivado de ácido fosfórico de la composición se encuentra entre 10 y 100 ppm en términos de ácido fosfórico (H_3PO_4), más preferiblemente de al menos 20 ppm. Si es menor que 10 ppm, éste será poco efectivo para evitar la decoloración de la composición que se está moldeando en fundido, y las piezas moldeadas se decolorarán y tendrán unas apariencias pobres. Incluso más preferiblemente, el contenido en derivado es como máximo de 80 ppm, más preferiblemente como máximo de 60 ppm. Si se encuentra por encima de 100 ppm, la composición se gelificará fácilmente mientras que se moldea en fundido especialmente a unas temperaturas elevadas, y sus piezas moldeadas tendrán muchos ojos de pez y geles y tendrán unas apariencias pobres.

Específicamente, una realización preferida de la composición de resina de EVOH de la invención contiene de 100 a 5.000 ppm, en términos de ácido bórico (H_3BO_3), de un compuesto de boro, de 100 a 1.000 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, llevando ciertamente a cabo el efecto de la invención.

5 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. Se prefiere más aún otra realización de la misma, que contiene además de 100 a 5.000 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.

10 El procedimiento de adición de los compuestos que se mencionan anteriormente a EVOH no se define específicamente. Para esto, por ejemplo, puede emplearse cualquiera de un procedimiento de inmersión de EVOH en una solución de cualquiera de los compuestos; un procedimiento de fusión de EVOH seguido de mezclado de la masa fundida con cualquiera de los compuestos; un procedimiento de disolución de EVOH en un disolvente adecuado seguido de mezclado de la solución con cualquiera de los compuestos, etc.

15 En el procedimiento de inmersión de EVOH en una solución de cualquiera de los compuestos, la concentración del compuesto en la solución no se define específicamente. El disolvente para la solución tampoco se define específicamente, pero se prefiere una disolución acuosa por ser fácil de manejar. Es deseable que el peso de la solución en la que el producto saponificado se sumerge sea de al menos 3 veces, más preferiblemente de al menos 20 veces el peso del producto saponificado en seco. El intervalo preferido del tiempo de inmersión varía, dependiendo de la forma del EVOH. Por ejemplo, pueden sumergirse perlas de EVOH en la solución durante al menos 1 hora, pero preferiblemente de al menos 2 horas.

25 Preferiblemente, el punto de descomposición (JISK 7120) de la composición de resina de EVOH de la invención se encuentra entre 350 y 400 °C. Encontrándose el punto de descomposición dentro del intervalo definido, la composición podría moldearse bien incluso en líneas a largo plazo a alta temperatura sin degradación de resina que pueda dar lugar a un fallo de moldeo. Más preferiblemente, el punto de descomposición de la composición no es inferior a 355 °C, más preferiblemente no inferior a 360 °C.

30 El EVOH para su uso en la invención no se limita a sólo EVOH único, sino que puede ser una mezcla de una pluralidad de EVOH que difieren en el grado de polimerización, el contenido en etileno o el grado de saponificación.

35 Si se desea, cualesquiera otros tipos diferentes de resinas termoplásticas pueden añadirse a la composición de resina de EVOH de la invención dentro del intervalo sin interferencia con el efecto de la invención. Las resinas termoplásticas incluyen a este efecto varios tipos de poliolefinas (polietileno, polipropileno, poli-1-buteno, poli-4-metil-1-penteno, etileno-propileno copolímeros, copolímeros de etileno con α -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 por injerto con ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados, etc.);

40 varios tipos de nailon (copolímeros de nailon 6, nailon 66, nailon 6/ 66, etc.); poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poliésteres, poliestirenos, poliacrilonitrilos, poliuretanos, poliacetales, resinas modificadas con poli(alcohol vinílico), etc.

45 Asimismo, si se desea, la composición de resina de EVOH de la invención puede contener no demasiado de varios plastificantes, estabilizantes, agentes tensioactivos, colorantes, materiales absorbentes de UV, agentes antiestáticos, agentes desecantes, agentes reticulantes, sales de metal, cargas, agentes de refuerzo tal como varios tipos de fibras, etc.

50 El procedimiento de moldeo de la composición de resina de EVOH de la invención no se define específicamente, por lo que, no obstante, se prefiere coextrusión de una masa fundida de múltiples capas que comprende una capa de la composición de resina de EVOH. Se prefiere más la coextrusión de una masa fundida de múltiples capas que comprende una capa de la composición de resina de EVOH y una capa de una resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la misma.

55 En general, las resinas de EVOH son más caras que otras resinas ordinarias, tales como resinas de poliolefina, etc. Durante la coextrusión de la composición de resina de EVOH de la invención, la capa de resina podría adelgazarse. A través de tal coextrusión, estructuras de múltiples capas que tienen una capa de una resina adhesiva (en muchos casos, ésta es una resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico) que garantiza la adherencia 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 frente a la absorción de humedad podría finalizarse en una operación de moldeo. Aún otra ventaja de la

60 coextrusión con una resina de poliolefina de este tipo con una buena moldeabilidad de extrusión es que, en la mayoría de los casos, es posible un moldeo más estable de la composición de resina de EVOH en la coextrusión que en única extrusión de la composición para dar una única capa de EVOH.

65 La poliolefina modificada con ácido carboxílico que va a coextruirse junto con la composición de resina de EVOH es una poliolefina que tiene un grupo carboxilo (o un grupo anhídrido carboxílico) en la molécula, incluyendo, por

ejemplo, poliolefinas modificadas por injerto con cualquiera de los ácidos carboxílicos α,β -insaturados o sus anhídridos, así como copolímeros aleatorios de monómeros de olefina con cualquiera de los ácidos carboxílicos α,β -insaturados o sus anhídridos.

- 5 Los ácidos carboxílicos α,β -insaturados o sus anhídridos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, etc.; y se prefiere el anhídrido maleico.

Preferiblemente, la poliolefina modificada con ácido carboxílico es un polietileno modificado con ácido carboxílico que tiene una densidad de 0,88 a 0,94 g/cm³, más preferiblemente de 0,90 a 0,93 g/cm³, incluso más preferiblemente de 0,905 a 0,92 g/cm³. Típicamente, el polietileno modificado con ácido carboxílico incluye resinas basadas en polietileno de baja densidad que se produce en un procedimiento a alta presión, y resinas basadas en polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) que se produce en un procedimiento a baja presión en presencia de un catalizador de Ziegler. De éstos, se prefieren las resinas basadas en LLDPE por ser fáciles de moldear. El polietileno modificado con ácido carboxílico puede modificarse adicionalmente con comonómeros tales como el acetato de vinilo, etc.

Se prefiere también el polipropileno modificado con ácido carboxílico.

El índice de fusión (a 190 °C con una carga de 2.160 g) de la poliolefina modificada con ácido carboxílico no se define específicamente, encontrándose generalmente entre 0,1 y 50 g/10 min, pero preferiblemente entre 1 y 15 g/10 min. Preferiblemente, éste es como máximo de 12 g/10 min, más preferiblemente como máximo de 10 g/10 min. Asimismo, preferiblemente, éste es de al menos 3 g/10 min, más preferiblemente de al menos 4 g/10 min, incluso más preferiblemente de al menos 6 g/10 min. Es deseable que no exista diferencia en el índice de fusión entre la poliolefina modificada con ácido carboxílico y la composición de resina de EVOH que va a coextruirse junto con la misma, debido a que las piezas moldeadas coextruidas podrían tener unas buenas apariencias con poca falta de uniformidad en los límites entre capas.

La composición de resina de EVOH de la invención es favorable para el revestimiento por extrusión. Generalmente, el revestimiento por extrusión se lleva a cabo en líneas de moldeo de alta velocidad para una eficiencia de producción mejorada. En las líneas de moldeo de alta velocidad, las resinas se funden y moldean a unas temperaturas más altas que en las líneas de moldeo ordinarias, para evitar que las películas moldeadas formen cuellos estrechos. Para tales líneas, que la composición de resina de EVOH de la invención tenga una buena estabilidad térmica y una buena moldeabilidad a alta velocidad es favorable. Es más favorable para el revestimiento por coextrusión.

La temperatura de moldeo en fundido de la composición de resina de EVOH de la invención no se define específicamente, debido a que ésta varía dependiendo del punto de fusión del copolímero, el procedimiento de moldeo para la composición, etc. Preferiblemente, no obstante, la temperatura no es inferior a 220 °C, más preferiblemente no inferior a 230 °C. Especialmente en las líneas de revestimiento de extrusión de alta velocidad, la temperatura de la boquilla es preferiblemente no inferior a 240 °C para evitar que las películas recubiertas formen cuellos estrechos, más preferiblemente no inferior a 250 °C, incluso más preferiblemente no inferior a 260 °C. La velocidad de enrollado en moldeo por extrusión de la composición tampoco se define específicamente, pero es preferiblemente de al menos 100 m/min en el revestimiento por extrusión de la misma para una eficiencia de producción mejorada, más preferiblemente de al menos 120 m/min, incluso más preferiblemente de al menos 150 m/min.

Preferiblemente, el contenido en agua de la composición de resina de EVOH que va a coextruirse se controla para que se encuentre entre un 0,02 y un 0,15 % en peso, más preferiblemente como máximo de un 0,10 % en peso. Si su contenido en agua es más grande que 0,15 % en peso, la composición formará espuma mientras que se moldea en fundido a unas temperaturas elevadas, y las piezas moldeadas tendrán huecos y pequeñas perforaciones. Más preferiblemente, el contenido en agua de la composición es de al menos 0,05 % en peso. Si la composición está demasiado seca, teniendo de este modo un contenido en agua de menos de un 0,02 % en peso, la temperatura de desecación será demasiado alta o el tiempo de desecación será demasiado largo. Si es éste el caso, la resina se deteriorará térmicamente y será amarillenta.

Para controlar el contenido en agua para que se encuentre dentro del intervalo definido, puede emplearse un procedimiento de secado de perlas de EVOH a una temperatura que se encuentra entre 80 y 110 °C. En el procedimiento, el tiempo de desecación podría controlarse de forma adecuada, dependiendo de la capacidad de la secadora usada y la cantidad de la resina que ha de secarse en su interior.

La constitución de capa de las estructuras de múltiples capas que tienen una capa de la composición de resina de EVOH de la invención no se define específicamente, pero preferiblemente es tal que la capa de composición de resina de EVOH es adyacente a una capa de resina adhesiva para garantizar la adherencia entre capas de las estructuras de múltiples capas. Algunos ejemplos de la constitución de capa de las estructuras de múltiples capas se mencionan a continuación, en los 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

5 En los presentes ejemplos, la resina termoplástica para TR no se define específicamente. En una estructura de múltiples capas, pueden usarse tipos diferentes de resinas termoplásticas. Una estructura de múltiples capas puede tener una pluralidad de capas de TR.

10 La resina termoplástica incluye poliolefinas, poliamidas, poliésteres, etc. Las poliolefinas son las resinas termoplásticas más típicas. De éstas, el 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/ cm³, preferiblemente de 0,90 a 0,93 g/ cm³, más preferiblemente de 0,905 a 0,92 g/ cm³. El polietileno de este tipo es útil, debido a que tiene una buena resistencia a la humedad, una buena capacidad de sellado al calor y una buena flexibilidad y por ser económico. Típicamente, éste incluye polietileno de baja densidad, que se produce en un procedimiento a alta presión, y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) que se produce en un procedimiento a baja presión en presencia de un catalizador de Ziegler. De éstos, se prefiere el LLDPE por ser fácil de moldear.

20 En las estructuras de múltiples capas de la invención, el espesor de la capa de composición de resina de EVOH no se define específicamente, pero preferiblemente se encuentra entre 2 y 30 µm cuando las estructuras se producen en líneas de moldeo de alta temperatura o de alta velocidad. Si el espesor de la capa es menor que 2 µm, será difícil evitar que las piezas moldeadas tengan pequeñas perforaciones en las líneas de moldeo de alta velocidad. Más preferiblemente, el espesor de la capa es de al menos 3 µm. Sin embargo, si éste es más grande que 30 µm, los costes del material de moldeo aumentarán y las piezas moldeadas que se producen tendrán unas apariencias superficiales peores.

25 Más preferiblemente, el espesor de la capa es como máximo de 15 µm, incluso más preferiblemente como máximo de 8 µm.

30 La composición de resina de la invención es favorable para el revestimiento por extrusión, especialmente para el revestimiento por coextrusión. El sustrato que ha de recubrirse con la composición a través de extrusión no se define específicamente, incluyendo, por ejemplo, papel, películas de plástico, láminas de metal, etc. En particular, para el revestimiento de la composición de resina de EVOH de la invención a través de extrusión sobre la misma, los sustratos de papel son los más útiles de todos, por no poder moldearse en fundido por sí mismos y por no tener propiedades de barrera de gas por sí mismos. Una o ambas superficies de los sustratos de papel para su uso en el presente caso pueden recubrirse previamente con una resina tal como polietileno de baja densidad (a la que se hace referencia a continuación en el presente documento como LDPE) o similar.

40 La constitución de capa de las estructuras de múltiples capas que va a producirse recubriendo un sustrato con una masa fundida de múltiples capas que comprende una capa de resina de EVOH y una capa adhesiva adyacente a la misma a través de la coextrusión de las capas sobre el sustrato no se define específicamente. Algunos ejemplos preferidos de la constitución de capa se mencionan a continuación, en los que AD indica una capa de resina adhesiva, y TR indica una capa de resina termoplástica.

45 Capa interior: AD/ EVOH/ AD/ sustrato: capa exterior
 Capa interior: TR/ AD/ EVOH/ AD/ TR/ sustrato/ TR: capa exterior
 Capa interior: TR/ AD/ EVOH/ AD/ TRATR/ sustrato/ TR: capa exterior
 Capa interior: EVOH/ AD/ TR/ sustrato/ TR: capa exterior
 Capa interior: TR/ AD/ EVOH/ sustrato/ TR: capa exterior
 Capa interior: EVOH/ AD/ TR/ AD/ EVOH/ AD/ TR/ sustrato/ TR: capa exterior
 50 Capa interior: TR/ AD/ EVOH/ AD/ sustrato/ TR: capa exterior
 Capa interior: AD/ EVOH/ AD/ sustrato/ TR: capa exterior

55 La velocidad de transmisión de oxígeno a través de las estructuras de múltiples capas de la invención a un 65 % de HR no se define específicamente, pero preferiblemente se encuentra entre 1 y 10 cc/ m²·día·atm a 20 °C y un 65 % de HR. Si se encuentra por encima de 10 cc/ m²·día·atm, la capacidad de almacenamiento a largo plazo de los contenidos en las estructuras será pobre. Más preferiblemente, la velocidad de transmisión de oxígeno a través de las estructuras es como máximo de 8 cc/ m²·día·atm, más preferiblemente como máximo de 6 cc/ m²·día·atm. Sin embargo, si es menor de 1 cc/ m²·día·atm, el espesor de la capa de EVOH en las estructuras será demasiado grueso, y esto es poco deseable debido a que los costes del material de moldeo aumentarán. Más preferiblemente, la velocidad de transmisión de oxígeno a través de las estructuras es de al menos 1,2 cc/ m²·día·atm, más preferiblemente de al menos 1,5 cc/ m²·día·atm.

65 Las estructuras de múltiples capas que se producen de la forma que se describe en el presente caso se usan como varios recipientes, etc. Preferiblemente, se les da forma de cajas, tazas y otros, y se usan de forma favorable como varios tipos de recipientes basados en papel. Varias bebidas y otros pueden almacenarse durante un largo periodo de tiempo en tales recipientes basados en papel.

La presente invención también se refiere a los siguientes artículos:

- 5 1. Una estructura de múltiples capas que se produce a través de la coextrusión de una masa fundida de múltiples capas que comprende una capa de una composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico que contiene de 100 a 5.000 ppm, en términos de ácido bórico (H_3BO_3), de un compuesto de boro, de 100 a 1.000 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 en etileno de un 25 a un 45 % en moles y un grado de saponificación de al menos un 99 %, y una capa de una resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la misma.
- 10 2. Una estructura de múltiples capas que se produce a través de la coextrusión de una masa fundida de múltiples capas que comprende una capa de una composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico que contiene 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 en etileno de un 25 a un 45 % en moles y un grado de saponificación de al menos un 99 %, y una capa de una resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la misma.
- 15 3. La estructura de múltiples capas de acuerdo con el artículo 2, en la que la composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico contiene de 100 a 5.000 ppm, en términos de ácido bórico (H_3BO_3), de un compuesto de boro.
- 20 4. La estructura de múltiples capas de acuerdo con el artículo 2 ó 3, en la que la composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico contiene de 100 a 1.000 ppm, en términos del ácido libre, de un ácido carboxílico y/o su sal.
- 25 5. La estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de los artículos 2 a 4, en la que la composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico contiene de 50 a 300 ppm, en términos del metal, de una sal de metal alcalino.
- 30 6. La estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de los artículos 1 a 5, en la que 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.
- 35 7. La estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de los artículos 1 a 6, en la que la composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico contiene de 10 a 200 ppm, en términos de ácido fosfórico (H_3PO_4), de un derivado de ácido fosfórico.
- 40 8. La estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de los artículos 1 a 7, en la que la composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico tiene un índice de fusión (a 190 °C con una carga de 2.160 g) que se encuentra entre 3 y 15 g/ 10 min.
- 45 9. La estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de los artículos 1 a 8, en la que la composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico tiene un punto de descomposición (JISK 7120) que se encuentra entre 350 y 400 °C.
- 50 10. La estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de los artículos 1 a 9, en la que la capa de composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico tiene un espesor de 2 a 30 μm .
- 55 11. La estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de los artículos 1 a 10, 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 con una carga de 2.160 g) que se encuentra entre 3 y 15 g/ 10 min.
- 60 12. La estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de los artículos 1 a 11, que se produce a través de revestimiento por coextrusión de la masa fundida de múltiples capas sobre un sustrato.
- 65 13. La estructura de múltiples capas de acuerdo con el artículo 12, en la que el sustrato es papel.
14. La estructura de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de los artículos 1 a 13, a través de la que la velocidad de transmisión de oxígeno a 20 °C y un 65 % de HR se encuentra entre 1 y 10 $cc/ m^2 \cdot día \cdot atm$.
15. Un procedimiento para producir la estructura de múltiples capas de los artículos 1 a 14, en el que la velocidad de enrollado para la coextrusión es de al menos 100 m/ min.
16. Un procedimiento para producir la estructura de múltiples capas de los artículos 1 a 15, en el que la temperatura de la boquilla para la coextrusión es de al menos 240 °C.
17. Una composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico que contiene de 100 a 5.000 ppm, en términos de ácido bórico (H_3BO_3), de un compuesto de boro, de 100 a 1.000 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 en etileno de un 25 a un 45 % en moles y un grado de saponificación de al menos un 99 %.
18. Una composición de resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico que contiene de 100 a 5.000 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 en etileno de un 25 a un 45 % en moles y un grado de saponificación de al menos un 99 %.
19. La composición de resina de acuerdo con el artículo 18, que contiene de 100 a 1.000 ppm, en términos del ácido libre, de un ácido carboxílico y/o su sal.
20. La composición de resina de acuerdo con el artículo 18 o 19, que contiene de 50 a 300 ppm, en términos del metal, de una sal de metal alcalino.
21. La composición de resina de acuerdo con cualquiera de los artículos 17 a 20, en la que el ácido carboxílico y/o su sal es ácido acético y/o su sal.
22. La composición de resina de acuerdo con cualquiera de los artículos 17 a 21, que contiene de 10 a 200

ppm, en términos de ácido fosfórico (H_3PO_4), de un derivado de ácido fosfórico.

23. La composición de resina de acuerdo con cualquiera de los artículos 17 a 22, de que el índice de fusión (a 190 °C y con una carga de 2.160 g) se encuentra entre 3 y 15 g/ 10 min.

5 24. La composición de resina de acuerdo con cualquiera de los artículos 17 a 23, el punto de descomposición (JISK 7120) de la cuál se encuentra entre 350 y 400 °C.

25. La composición de resina de acuerdo con cualquiera de los artículos 17 a 24, el contenido en agua de la cuál se encuentra entre un 0,02 y un 0,15 % en peso.

26. La composición de resina de acuerdo con cualquiera de los artículos 17 a 25, que es para la coextrusión.

10 27. La composición de resina de acuerdo con cualquiera de los artículos 17 a 25, que es para el revestimiento por coextrusión.

28. Una estructura de múltiples capas que tiene al menos una capa de la composición de resina de cualquiera de los artículos 17 a 25.

29. La estructura de múltiples capas de acuerdo con el artículo 28, que tiene al menos una capa de resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la capa de composición de resina.

15 30. La estructura de múltiples capas de acuerdo con el artículo 28 o 29, en la que el espesor de la capa de composición de resina se encuentra entre 2 y 30 μm .

Mejores modos de llevar a cabo la invención

20 La invención se describe más concretamente con referencia a los siguientes ejemplos. En la siguiente descripción, “%” y “partes” son todos en peso a menos que se indique específicamente de otro modo. El agua usada en el presente caso es agua de intercambio iónico.

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

25 10 g de una muestra de perlas secas se coloca en 50 ml de una solución acuosa de ácido clorhídrico 0,01 N, y se agita a 95 °C durante 6 horas. Después de agitar de este modo, la solución acuosa se somete a análisis cuantitativo a través de cromatografía iónica, y la cantidad de iones acetato e iones fosfato en su interior se determinan de forma cuantitativa. La columna usada es la ICS–A23 de Yokogawa Electric, y el eluyente usado es una disolución acuosa que contiene 2,5 mM de carbonato de sodio y 1,0 mM de hidrogenocarbonato de sodio. Para la determinación cuantitativa, se usan las curvas de calibración de disoluciones acuosas de ácido acético y ácido fosfórico. A partir de los datos de iones acetato e iones fosfato que se obtienen de este modo, el contenido del ácido y/o su sal en la muestra se obtiene en términos del peso de ácido.

30

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

10 g de una muestra de perlas secas se coloca en 50 ml de una solución acuosa de ácido clorhídrico 0,01 N, y se agita a 95 °C durante 6 horas. Después de agitar de este modo, la solución acuosa se somete a análisis cuantitativo a través de cromatografía iónica, y la cantidad de iones de Na, iones de K e iones de Ca en su interior se determina de forma cuantitativa. La columna usada es una ICS–C25 de Yokogawa Electric, y el eluyente usado es una disolución acuosa que contiene 5,0 mM de ácido tartárico y 1,0 mM de ácido 2,6–piridin–dicarboxílico. Para la determinación cuantitativa, se usan las curvas de calibración de disoluciones acuosas de cloruro de sodio, cloruro de potasio y cloruro de calcio. A partir de los datos de iones de Na, iones de K e iones de Ca que se obtienen de este modo, el contenido de la sal de metal alcalino y la sal de metal del grupo 2 de la tabla periódica en la muestra de perlas secas se obtiene en términos del peso de metal.

40

45

(3) Determinación cuantitativa del compuesto de boro:

50 100 g de una muestra de perlas secas se coloca en un crisol de cerámica, y se reduce a cenizas 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 este modo el contenido en elemento boro de la ceniza. A partir de los datos que se obtienen de este modo, el contenido en compuesto de boro de la muestra se obtiene en términos del peso de ácido bórico (H_3BO_3).

55 (4) Contenido en agua de la composición de resina de EVOH:

20 g de una muestra de perlas se coloca en un frasco de laboratorio, y se calienta en una secadora de aire caliente a 120 °C durante 24 horas. A partir del peso de las perlas secas de este modo, se obtiene el contenido en agua de la muestra de acuerdo con la siguiente ecuación:

60

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

(5) Punto de descomposición:

65 Una muestra se seca en vacío para tener un contenido volátil controlado no mayor que un 0,1 % en peso, y su punto

de descomposición se mide en un dispositivo para medición de TG-DTA (TG-DTA220 de Seiko Electronics) de acuerdo con la condición que se indica en JIS K7120. En el dispositivo, la velocidad de calentamiento de la muestra es de 10 °C/ min.

5 (6) Velocidad de transmisión de oxígeno:

Se cortan piezas de la estructura de múltiples capas que se produce, y se acondicionan a 20 °C y un 65 % de HR. Usando un dispositivo de medición de velocidad de transmisión de oxígeno (OX-TRAN-10/ 50A de Modern Control), se mide la velocidad de transmisión de oxígeno (ml/ m²·día·atm) a través de cada pieza.

10

(7) Índice de fusión (MI):

Usando un aparato de índice de fusión de acuerdo con ASTM-D1238, el índice de fusión de una muestra se midió a una temperatura de 190 °C y con una carga de 2.160 g. Para muestras de EVOH que tienen un punto de fusión superior a aproximadamente 190 °C, el índice de fusión de cada muestra se mide a algunas temperaturas diferentes no inferiores a 190 °C pero con la misma carga de 2.160 g. A partir de los datos que se obtienen, se extrapola el índice de fusión a 190 °C de la muestra.

15

20 (8) Evaluación de la capacidad de revestimiento por coextrusión:

Una película de dos resinas y de tres capas se forma sobre un sustrato de papel, recubriendo el sustrato con una composición de resina de EVOH y una resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico a través de la coextrusión de las dos resinas sobre el sustrato.

20

25 El sustrato es "Kinsa" de Kishu Papermaking (peso específico: 80 g/ m², espesor: 100 µm, anchura: 600 mm).

El aparato usado para el revestimiento por extrusión es tal como sigue:

Extrusora para composición de resina de EVOH:

30

Extrusora de único husillo que tiene una L/D = 26, y un orificio de boquilla de 50 mm .

Extrusora para poliolefina modificada con ácido carboxílico:

35

Extrusora de único husillo que tiene L/D = 31, y un orificio de boquilla de 65 mm .

Perfil de la boquilla:

40

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

La constitución de capa de revestimiento coextruido que se forma es una capa adhesiva/ EVOH/ capa adhesiva de 25/ 5/ 25 µm de espesor. Para formar la misma, se usan la extrusora de EVOH y la extrusora de resina adhesiva tal como se describen anteriormente, un bloque de alimentación a través del que las resinas que se han extruido al exterior de las extrusoras se combinan y se dividen, y la boquilla en T tal como se describe anteriormente. La capa adhesiva es de un polietileno de baja densidad lineal modificado con anhídrido maleico (Admer AT1188 de Mitsui Chemical). En lo que concierne a la condición de temperatura de revestimiento por coextrusión, tanto el bloque de alimentación como la boquilla se encuentran a 280 °C, y la velocidad de enrollado es de 150 m/ min.

45

50 Las dos resinas se coextruyen sobre el sustrato con la condición tal como se describe anteriormente, y el sustrato revestido se evalúa como sigue:

<1> Evaluación de resistencia a la formación de cuellos estrechos:

55

Justo después del inicio de la operación de revestimiento por coextrusión, se toman muestras de la estructura de múltiples capas para tener una longitud de 10 metros. En la muestra, la anchura de la capa de resina recubierta coextruida se mide a unos intervalos de 1 metro. El valor que se obtiene sustrayendo la anchura de la capa medida de este modo con respecto a la anchura de la boquilla indica la anchura de formación de cuellos estrechos. Los criterios para la evaluación de la resistencia a la formación de cuellos estrechos de las resinas coextruidas son tal como sigue:

60

A: La anchura de formación de cuellos estrechos es menor que 50 mm.

B: La anchura de formación de cuellos estrechos es de 50 a 100 mm.

C: La anchura de formación de cuellos estrechos es de 100 a 200 mm.

D: La anchura de formación de cuellos estrechos se encuentra por encima de 200 mm.

65

<2> Evaluación de las apariencias de película:

Se toman muestras de la estructura de múltiples capas justo después del inicio de la operación de revestimiento por coextrusión, después de 30 minutos y después de 3 horas. Las muestras se comprueban de forma macroscópica en busca de ojos de pez, estrías y decoloración.

- 5 En concreto, el número de ojos de pez fácilmente detectables se recuenta en el área de 10 cm x 10 cm de cada muestra. Para las estrías y decoloración, cada muestra se comprueba de acuerdo con los criterios que se mencionan a continuación.

10 Criterios para la resistencia a ojos de pez:

- A: El número de ojos de pez es menor que 5 por 100 cm².
 B: El número de ojos de pez es de 5 a 20 por 100 cm².
 C: El número de ojos de pez es de 20 a 50 por 100 cm².
 D: El número de ojos de pez se encuentra por encima de 50 por 100 cm².

15 Criterios para la resistencia a estrías:

- A: No se encuentran estrías.
 B: Se encuentran algunas estrías, pero son ligeras.
 C: Se encuentran algunas estrías visibles.
 D: Se encuentran muchas estrías.

Criterios para la resistencia a decoloración:

- 25 A: Incoloro.
 B: Ligeramente amarillento.
 C: Visiblemente amarillento.
 D: Amarillento en gran medida.

- 30 (9) Adherencia entre capas entre capas de EVOH/ poliolefina modificada con ácido carboxílico:

35 Justo después del inicio de la operación de revestimiento por coextrusión, la estructura de múltiples capas, papel/ poliolefina modificada con ácido carboxílico/ EVOH/ poliolefina modificada con ácido carboxílico que se produce se somete a una autografía de resistencia a tracción de tipo T (tasa de esfuerzo: 350 mm/ min) para medir la adherencia entre capas entre las capas de EVOH/ AD adyacentes al sustrato de papel. A partir de los datos de la resistencia a exfoliación que se obtienen de este modo, la adherencia entre capas de la muestra se evalúa de acuerdo con los criterios que se mencionan a continuación.

40 Criterios para la adherencia entre capas:

- A: Por encima de 600 g/ cm.
 B: de 400 a 600 g/ cm (buena durante el uso práctico).
 C: de 200 a 400 g/ cm (insuficiente durante el uso práctico).
 D: Menor de 200 g/ cm (no buena durante el uso práctico).

45 Ejemplo 1:

86.300 partes de acetato de vinilo, 34.400 partes de metanol y 8,6 partes de AIBN (azobisisobutironitrilo) se alimentaron en un reactor de polimerización que tiene una resistencia de presión de hasta 100 kg/ cm², y se purgaron con nitrógeno con agitación. Mientras que se calentaba, se introdujo etileno en su interior hasta que la temperatura interior alcanzó 60 °C y la presión de etileno alcanzó 39,5 kg/ cm². La temperatura y presión controladas se mantuvieron de tal modo durante 9,2 horas, y los monómeros se copolimerizaron en la condición controlada. A continuación, se añadieron 7 partes de hidroquinona al sistema, el reactor de polimerización se dejó a presión normal, y el etileno se evaporó. A continuación, la disolución de metanol se pasó continuamente por una columna de purgado llena de anillos de Raschig, en el sentido hacia debajo a partir de su parte superior, mientras que un vapor de metanol se inyectó en la columna a través de su parte inferior, mediante lo cual el monómero de acetato de vinilo sin reaccionar se purgó junto con el vapor de metanol a partir de la columna a través de su parte superior y se eliminó a través del condensador conectado con la columna. Como resultado, se obtuvo una disolución de metanol de un 45 % de copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido en acetato de vinilo sin reaccionar no mayor que un 0,01 %. El grado de polimerización del copolímero fue de un 30 % basándose en el acetato de vinilo que se alimenta en el reactor; y el contenido en etileno del mismo fue de un 35 % en moles.

65 A continuación, la disolución de metanol de copolímero de etileno-acetato de vinilo se alimentó en un reactor de saponificación, al que se añadió una disolución de hidróxido de sodio/ metanol (80 g/l) en una cantidad de 0,4 equivalentes basándose en el resto de acetato de vinilo del copolímero. A esto se añadió metanol de tal modo que la concentración de copolímero en la solución se controló para ser de un 20 %. Ésta se calentó a 60 °C y reaccionó

5 durante aproximadamente 4 horas mientras que se introdujo gas nitrógeno en el reactor. A continuación, ésta se neutralizó con ácido acético y la reacción se detuvo. El producto resultante se extruyó al exterior en agua a través de la abertura circular de una placa de metal, y se depositó en su interior. El depósito resultante se cortó en perlas con un diámetro de aproximadamente 3 mm y una longitud de aproximadamente 5 mm. Las perlas se desecaron en un separador centrífugo, a continuación se lavaron con una gran cantidad de agua añadida a las mismas, y de nuevo se desecaron. De esta forma, las perlas se lavaron repetidamente con agua. El copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado tenía un grado de saponificación de un 99,7 % en moles.

10 10 kg de las perlas se dispersaron en 150 litros de agua con 0,4 g/l de ácido acético, 0,05 g/l de dihidrogenofosfato de potasio, 0,1 g/l de acetato de calcio y 0,1 g/l de acetato de sodio, y se agitó durante 4 horas. A continuación, los gránulos resultantes se extrajeron, se desecaron a través de centrifugación, y se secaron con aire caliente a 80 °C durante 6 horas y a continuación a 105 °C durante 24 horas.

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

20 Usando los gránulos de composición de resina de EVOH que se obtienen de este modo en el presente caso, se formó una película de revestimiento de dos resinas y tres capas sobre un sustrato de papel a través de la coextrusión de dos resinas. Los datos de la película de revestimiento se dan en la tabla 2.

25 Ejemplos 2 a 14, ejemplos comparativos 1 a 10:

30 En lugar de los gránulos de composición de resina de EVOH que se usan en el ejemplo 1, se usaron unos gránulos de composición de resina de EVOH diferentes a los que se muestran en la tabla 1. Con estos gránulos, las películas de revestimiento se formaron sobre sustratos de papel a través de la coextrusión de dos resinas de la misma forma que en el ejemplo 1, y se evaluaron. La dispersión acuosa de los gránulos de resina que se usan en el presente caso se preparó controlando de forma adecuada el contenido de ácido acético, dihidrogenofosfato de potasio, acetato de calcio, acetato de sodio y ácido bórico en su interior. Los datos de las películas de revestimiento que se forman en el presente caso se dan en la tabla 2.

Tabla 1

	Contenido en Etileno % en moles	Grado de Saponificación % en moles	MI g/ 10 min	Sal de metal del grupo 2 ppm	Sal de metal alcalino ppm	Derivado de Ácido bórico ppm	Derivado de Ácido Fosforico ppm	Ácido Acético/ Acetato ppm	Punto de descomposición °C	Contenido en agua % en peso
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	1.300	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	1.500	35	600	380	0.08
Ej. 9	35	99.7	8	30	350	1.500	35	600	380	0.08
Ej. 10	35	99.7	8	30	20	1.500	35	600	380	0.08
Ej. 11	35	99.7	8	30	150	1.500	35	1.300	380	0.08
Ej. 12	35	99.7	8	30	150	1.500	35	80	380	0.08
Ej. 13	35	99.7	8	30	150	1.500	0	600	380	0.08
Ej. 14	35	99.7	8	0	150	1.500	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	1.500	35	600	390	0.08
Ej. Co. 6	35	97.5	8	30	150	1.500	35	600	340	0.08
Ej. Co. 7	35	99.7	8	0	350	1.500	35	600	380	0.08
Ej. Co. 8	35	99.7	8	0	20	1.500	35	600	380	0.08
Ej. Co. 9	35	99.7	8	0	150	1.500	35	1.300	380	0.08
Ej. Co. 10	35	99.7	8	0	150	1.500	35	80	380	0.08

Tabla 2

	OTR*1	Formación de cuellos estrechos	Adherencia entre capas	Prueba de Revestimiento por coextrusión *2											
				Ojos de pez			Estrías			Muestras nuevas			Decoloración		
				Muestras nuevas	Después de 30 minutos	Después de 3 horas	Muestras nuevas	Después de 30 minutos	Después de 3 horas	Muestras nuevas	Después de 30 minutos	Después de 3 horas	Muestras nuevas	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	A
Ej. 2	2,2	A	A	B	A	B	A	A	A	B	B	B	B	B	B
Ej. 3	2,2	A	D	B	A	B	A	A	A	B	B	A	A	A	A
Ej. 4	2,2	A	A	C	A	C	A	B	A	C	C	A	A	A	A
Ej. 5	2,2	A	A	B	A	B	A	A	A	B	B	B	B	B	B
Ej. 6	2,2	A	A	B	A	B	A	A	A	B	B	B	B	B	B
Ej. 7	2,2	D	A	B	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	A
Ej. 9	2,2	A	A	B	A	B	A	A	A	A	A	B	B	B	B
Ej. 10	2,2	A	D	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ej. 11	2,2	A	A	B	A	B	A	B	A	B	B	A	A	A	A
Ej. 12	2,2	A	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	A	B	B	B	B
Ej. 14	2,2	A	A	B	A	B	A	B	A	B	B	A	A	A	A
Ej. Co. 1	12,8	A	D	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Ej. Co. 2	11	A	B	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D
Ej. Co. 3	2,2	A	A	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D
Ej. Co. 4	2,2	A	D	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	A
Ej. Co. 6	11	A	B	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D
Ej. Co. 7	2,2	A	A	C	B	C	B	B	B	C	C	B	B	B	C
Ej. Co. 8	2,2	A	D	C	A	C	A	A	A	B	B	A	A	A	A
Ej. Co. 9	2,2	A	A	C	A	C	A	A	A	C	C	A	A	A	A
Ej. Co. 10	2,2	A	A	C	A	C	A	B	A	C	C	B	B	B	C

*1. OTR cc/ m²dayatm. *2 Constitución de capa, papel/ AD/ EVOH/ AD = 100/ 25/ 5/ 25 µm de espesor.

Aplicabilidad industrial

De acuerdo con la invención, se prevén estructuras de múltiples capas con una buena adherencia entre capas, procedimientos para producir las mismas y composiciones de resina adecuadas para las mismas. Las estructuras de múltiples capas se producen a través de la coextrusión de una masa fundida de múltiples capas que comprende una capa de una composición de resina de copolímero de etileno–alcohol vinílico (EVOH) y una capa de resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la misma, y éstas tienen las ventajas de una estabilidad térmica mejorada (labrabilidad a largo plazo) en su producción, especialmente al producir las mismas a través de la coextrusión a unas temperaturas elevadas, y una estabilidad de moldeo por coextrusión mejorada especialmente en líneas de moldeo de alta velocidad. Las estructuras de múltiples capas son útiles como varios recipientes. En particular, se les puede dar forma de cajas, tazas y otros recipientes, en los que varias bebidas y otros pueden almacenarse durante un largo periodo de tiempo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de resina de copolímero de etileno–alcohol vinílico que contiene de 100 a 5.000 ppm, en términos del peso de ácido bórico (H_3BO_3), de un compuesto de boro, de 100 a 1.000 ppm, en términos del peso de ácido libre, de un ácido carboxílico y/o su sal, y de 50 a 300 ppm, en términos del peso de metal, de una sal de metal alcalino, que tiene un contenido en etileno de un 25 a un 45 % en moles y un grado de saponificación de al menos un 99 %, y el punto de descomposición (JISK 7120) de la cuál se encuentra entre 350 y 400 °C, en la que los contenidos de dicho compuesto de boro, de dicho ácido carboxílico y/o su sal y de dicha sal de metal alcalino se miden de acuerdo con los métodos descritos en los párrafos [0094] a [0096] de la solicitud tal como se publica.
- 10 2. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, el contenido en agua de la cuál se encuentra entre un 0,02 y un 0,15 % en peso.
- 15 3. Una estructura de múltiples capas que tiene al menos una capa de la composición de resina de cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, y al menos una capa de resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico adyacente a la capa de composición de resina.
- 20 4. La estructura de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el espesor de la capa de composición de resina se encuentra entre 2 y 30 μm .
- 5 5. La estructura de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, 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 con una carga de 2.160 g) que se encuentra entre 3 y 15 g/ 10 min.
- 25 6. La estructura de múltiples capas tal como se reivindica en las reivindicaciones 3 a 5, a través de la que la velocidad de transmisión de oxígeno a 20 °C y un 65 % de HR se encuentra entre 1 y 10 $cc/ m^2 \cdot día \cdot atm$.
- 30 7. Un procedimiento para producir la estructura de múltiples capas de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, que comprende la coextrusión de una masa fundida de múltiples capas que comprende la capa de composición de resina.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la temperatura de la boquilla para la coextrusión es de al menos 240 °C.
- 35 9. El procedimiento tal como se reivindica en las reivindicaciones 7 u 8, que comprende el revestimiento por coextrusión de la masa fundida de múltiples capas sobre un sustrato.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el sustrato es papel.
- 40 11. El procedimiento tal como se reivindica en las reivindicaciones 7 a 10, en el que la velocidad de enrollado para la coextrusión es de al menos 100 m/ min.