

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 828**

51 Int. Cl.:

C08L 29/04 (2006.01)

C08K 3/10 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

C08L 47/00 (2006.01)

B32B 27/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2001 E 01961293 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012 EP 1316582**

54 Título: **Composición de resina de poli(alcohol vinílico) y envases multicapa**

30 Prioridad:

01.09.2000 JP 2000266181

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.02.2013

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621 SAKAZU
KURASHIKI-SHI, OKAYAMA 710-8622, JP**

72 Inventor/es:

**TAI, SHINJI;
SHIMO, HIROYUKI;
NAKAYA, MASAKAZU y
MAEDA, MIZUHO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 395 828 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina de poli(alcohol vinílico) y envases multicapa.

La presente invención se refiere a una composición de resina que tiene una función de captura de oxígeno. La presente invención se refiere también a una composición de resina que tiene buenas propiedades de tiene buenas propiedades de barrera frente a los gases, resistencia a la humedad, remanencia de aromas, y propiedades de barrera para el sabor, además de la función de captación de oxígeno, y a un recipiente de multiestratificado hecho de dicha composición de resina.

El polímero de alcohol etilén-vinílico (en adelante también abreviado como EVOH) se puede moldear por fusión, y tiene excelentes propiedades de barrera a los gases frente al oxígeno y al dióxido de carbono. Por esta razón, se utiliza una estructura multiestratificada que incluye una capa hecha de EVOH y una capa hecha de una resina termoplástica que tiene una excelente resistencia a la humedad, propiedades mecánicas o similares (por ejemplo, poliéster termoplástico, en adelante el poliéster termoplástico se puede abreviar como PES) para diversos productos moldeados (por ejemplo, películas, hojas, botellas, recipientes, etc.) que requieren propiedades de barrera frente a los gases. Por ejemplo, dichas estructuras multiestratificadas se usan en diversos campos como un recipiente multiestratificado, en particular en forma de bolsas, botellas, petacas, vasijas etc. Por ejemplo, se han utilizado ampliamente en campos tales como alimentación, cosméticos, medicamentos, artículos de aseo y similares.

Dicho recipiente multiestratificado tiene buenas propiedades de barrera frente al oxígeno, gas dióxido de carbono y gases similares. Sin embargo, su permeabilidad a gases tales como el oxígeno no es exactamente cero, a diferencia de los metales usados para latas, y al vidrio usado para botellas, etc. sino que todavía permite la transferencia de gas en una cantidad que pueden no ser despreciable. En particular, para recipientes de alimentos, la degradación del contenido de alimento debido a la oxidación cuando dicho alimento se conserva durante un largo periodo de tiempo es de gran preocupación. Por lo tanto, resulta deseable en gran medida mejorar las propiedades de barrera frente al oxígeno.

Además, cuando se rellena un recipiente con el contenido, se puede mezclar oxígeno junto con dicho contenido en el recipiente. Cuando el contenido es susceptible de ser oxidado, incluso una cantidad traza de oxígeno puede degradar la calidad de dicho contenido. Con el fin de evitar esto, se ha propuesto proporcionar un material para el recipiente con una función de captura de oxígeno. En este caso, el oxígeno que podría entrar en el recipiente desde el exterior puede ser capturado, de manera que se pueden mejorar también las propiedades de barrera frente a los gases de un material de envasado.

Por ejemplo, como método para proporcionar la función de captura de oxígeno del EVOH que constituye un material de envasado, se conocen los siguiente métodos: (1) se añade al EVOH un catalizador de oxidación tal como un metal de transición para preparar el EVOH susceptible a oxidación, con lo que se proporciona el EVOH con la función de captura de oxígeno (Publicación de Patente Japonesa abierta a inspección (Tokkai) N°4-211444); (2) se dispersa en el EVOH una composición de resina que comprende principalmente poliolefina y un catalizador de oxidación, es decir, poliolefina en un estado susceptible de oxidación, con lo que se proporciona el EVOH con la función de captura de oxígeno (Publicación de Patente Japonesa abierta a inspección (Tokkai) N°5-156095); y (3) se mezclan EVOH, poliolefina, y un catalizador de oxidación para preparar el EVOH y la poliolefina susceptibles a oxidación, con lo que se proporciona la función de captura de oxígeno (Publicación de Patente Japonesa abierta a inspección (Tokkai) N° 5-170980). Sin embargo, el método (1) fracasa en proporcionar propiedades de barrera frente al oxígeno suficientemente mejoradas, Los métodos (2) y (3) tienen la desventaja de que la transparencia se ve perjudicada de manera significativa.

Además, en los recipientes multiestratificados, especialmente, cuando no se proporciona una capa de resina adhesiva entre las capas, y el recipiente relleno con bebida o alimento se somete a un impacto causado, por ejemplo, por una caída, es probable que ocurra la desestratificación entre la capa de resina termoplástica (por ejemplo, la capa de PES) y la capa de EVOH, lo que origina un importante problema en la apariencia.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición que tenga una función de captura de oxígeno. Es otro objeto de la presente invención proporcionar una composición de resina que tenga buenas propiedades de barrera frente a los gases, transparencia, resistencia a la humedad, remanencia de aromas, propiedades de barrera a los sabores, además de una función de captura de oxígeno. Es todavía otro objeto de la presente invención proporcionar un recipiente multiestratificado que incluye una capa hecha de la composición de resina que tiene una buena resistencia a la desestratificación por impacto y una buena apariencia, en particular, una transparencia satisfactoria.

Una primera composición de resina de la presente invención comprende de 70 a 99,9 % en peso de una resina de poli(alcohol vinílico) (A) y de 0,1 a 30% en peso de una resina termoplástica (B) además de la resina de poli(alcohol vinílico) (A), en la que dicha resina termoplástica (B) tiene un enlace doble carbono-carbono y un tipo de dos o más grupos funcionales que incluyen un heteroátomo seleccionado de un grupo de grupos polares que contienen hidrógeno activo, grupos polares que contienen nitrógeno y que están libres de hidrógeno activo, un grupos polares que contienen grupos epoxi o grupos tioepoxi, grupos polares que contienen grupos carbonilo o grupos tiocarbonilo,

grupos polares que contienen fósforo, grupos polares que contienen M (M es uno cualquiera de Si, Ge, Sn y Pb) y grupos polares que contienen boro, en la que un peso molecular medio numérico de la resina termoplástica (B) es de 1000 a 500000, y en la que un ritmo de absorción de oxígeno de la composición de resina es 0,001ml/ m² por día o superior.

5 En una realización preferida, la primera composición de resina comprende además una sal de un metal de transición (C).

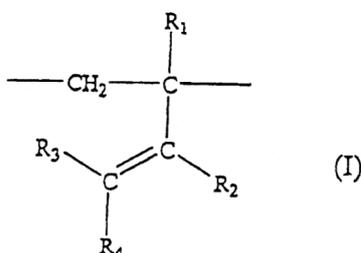
10 Una segunda composición de resina de la presente invención comprende de 70 a 99,9% en peso de una resina de poli(alcohol vinílico) (A), de 0,1 a 30% en peso de una resina termoplástica (B) además de la resina de poli(alcohol vinílico) (A), una sal de un metal de transición (C), en la que la resina termoplástica (B) tiene un enlace doble carbono-carbono y uno o dos o más grupos funcionales que incluyen un heteroátomo seleccionado de un grupo de grupos polares que contienen hidrógeno activo, grupos polares que contienen nitrógeno y que están libres de hidrógeno activo, un grupos polares que contienen grupos epoxi o grupos tioepoxi, grupos polares que contienen grupos carbonilo o grupos tiocarbonilo, grupos polares que contienen fósforo, grupos polares que contienen M (M es un cualquiera de Si, Ge, Sn y Pb) y grupos polares que contienen boro, en la que un peso molecular medio numérico de la resina termoplástica (B) es de 1000 a 500000.

En una realización preferida, la cantidad de sal de metal de transición (C) contenida en la primera o segunda composición de resina (cuando la primera composición de resina comprende la sal de un metal de transición (C)) es de 1 a 5000 ppm en términos de un elemento metálico, basado en el peso total de la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y la resina termoplástica (B).

20 En una realización preferida, la sal de metal de transición (C) comprende al menos un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en hierro, níquel, cobre, manganeso, y cobalto.

En una realización preferida, la resina termoplástica (B) comprende un doble enlace carbono-carbono en una relación de 0,0001 eq/g o más.

En una realización preferida, la resina termoplástica (B) comprende una unidad representada por la fórmula (I)



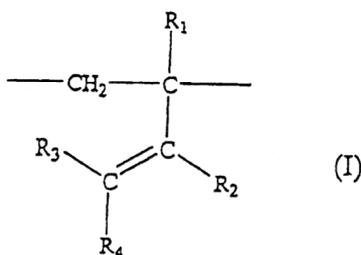
25 en al que R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, R₂ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilalquilo o un grupo alcoxi, R₃ y R₄ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que puede estar sustituido, -COOR₅, -OCOR₆, un grupo ciano o un átomo de halógeno, y R₅ y R₆ son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilalquilo o un grupo alcoxi, y un peso molecular medio numérico de la resina termoplástica (B) es 1000 a 500000.

En una realización preferida, la resina de poli(alcohol vinílico) (A) es un copolímero de alcohol etilén-vinílico que tiene un contenido de etileno de 5 a 60% en moles y un grado de saponificación de 90% o más.

35 En una realización preferida, una diferencia en el índice de refracción entre la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y la resina termoplástica (B) es 0,01 o inferior.

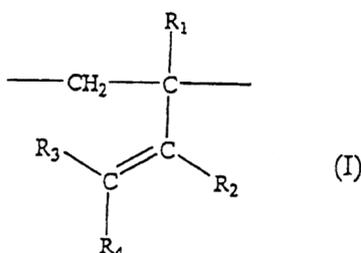
En una realización preferida, en las composiciones de resina anteriormente mencionadas, las partículas de la resina termoplástica (B) están dispersas en una matriz de la resina de poli(alcohol vinílico) (A).

40 Una tercera composición de resina de la presente invención comprende una resina termoplástica (B), en la que dicha resina termoplástica (B) comprende una unidad representada por la fórmula (I)



- (en la que R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, R₂ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilalquilo o un grupo alcoxi, R₃ y R₄ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que puede estar sustituido, -COOR₅, -OCOR₆, un grupo ciano o un átomo de halógeno, y R₅ y R₆ son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilaquilo o un grupo alcoxi); la resina termoplástica (B) tiene enlace doble carbono-carbono en una relación de 0,0001 eq/g o más, y tiene además uno tipo de dos o más grupos funcionales que incluyen un heteroátomo seleccionado de un grupo de grupos polares que contienen hidrógeno activo, grupos polares que contienen nitrógeno y que están libres de hidrógeno activo, un grupos polares que contienen grupos epoxi o grupos tioepoxi, grupos polares que contienen grupos carbonilo o grupos tiocarbonilo, grupos polares que contienen fósforo, grupos polares que contienen M (M es un cualquiera de Si, Ge, Sn y Pb) y grupos polares que contienen boro; un peso molecular medio numérico de la resina termoplástica (B) es 1000 a 500000; y un ritmo de absorción de oxígeno de la composición de resina es 0,1 ml/m² por día o superior.
- En una realización preferida, la tercera composición de resina comprende además una sal de metal de transición (C) en una relación de 1 a 50000 ppm en términos de un elemento metálico, basado en el peso de la resina termoplástica (B).

Una cuarta composición de resina de la presente invención comprende una resina termoplástica (B) y una sal de un metal de transición (C); en la que dicha resina termoplástica (B) comprende una unidad representada por la fórmula (I)



- (en la que R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, R₂ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilalquilo o un grupo alcoxi, R₃ y R₄ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que puede estar sustituido, -COOR₅, -OCOR₆, un grupo ciano o un átomo de halógeno, y R₅ y R₆ son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilaquilo o un grupo alcoxi); la resina termoplástica (B) tiene un enlace doble carbono-carbono en una relación de 0,0001 eq/g o más, y tiene además un tipo de dos o más grupos funcionales que incluyen un heteroátomo seleccionado de un grupo de grupos polares que contienen hidrógeno activo, grupos polares que contienen nitrógeno y que están libres de hidrógeno activo, un grupos polares que contienen grupos epoxi o grupos tioepoxi, grupos polares que contienen grupos carbonilo o grupos tiocarbonilo, grupos polares que contienen fósforo, grupos polares que contienen M (M es un cualquiera de Si, Ge, Sn y Pb) y grupos polares que contienen boro; un peso molecular medio numérico de la resina termoplástica (B) es 1000 a 500000; y el metal de transición (C) está contenido en una relación de 1 a 50000 ppm en términos de un elemento metálico, basado en un peso de la resina termoplástica (B).

En una realización preferida, el metal de transición (C) contenido en la tercera o cuarta composición de resina (cuando la tercera composición de resina comprende la sal de metal de transición (C)) comprende al menos un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en hierro, níquel, cobre, manganeso y cobalto.

En una realización preferida, el grupo funcional que incluye el un heteroátomo contenido en la resina termoplástica (B) es al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo carbonilo, un grupo trialcóxisililo y un grupo polar que contiene boro.

5 En una realización preferida, la resina termoplástica (B) comprende una unidad de compuesto de vinilo aromático y una unidad de compuesto de dieno.

En una realización preferida, la unidad de compuesto de dieno es al menos una de una unidad de isopreno y una unidad de butadieno.

En una realización preferida, la unidad de compuesto de vinilo aromático es una unidad de estireno.

En una realización preferida, la resina termoplástica (B) es un copolímero de bloque.

10 Una estructura multiestratificada de la presente invención comprende al menos una capa hecha de una cualquiera de las composiciones de resina primera a cuarta.

Un recipiente multiestratificado de la presente invención comprende al menos una capa hecha de una cualquiera de las composiciones primera a cuarta y al menos una capa de poliéster termoplástico.

15 En una realización preferida, en el recipiente multiestratificado anteriormente mencionado de la presente invención, dos capas de poliéster termoplástico están dispuestas de manera que están en contacto directo con ambas superficies de la capa hecha de la composición de resina.

En una realización preferida, el recipiente multiestratificado se obtiene mediante moldeo por coinyección y soplado.

20 La Figura 1 es una gráfica en la que se representa la cantidad de absorción de oxígeno de cada una de las películas de capas sencillas obtenidas en los Ejemplos 1 a 6 y los Ejemplos Comparativos 1 a 2, en función del tiempo. Para el Ejemplo 2, la gráfica muestra los resultados de la segunda película de capa sencilla.

La Figura 2 es una gráfica en la que se representa el ritmo de transferencia de oxígeno de capa una de las películas multiestratificadas obtenidas en los Ejemplos 1 a 6 y en los Ejemplos Comparativos 1 y 2, en función del tiempo.

La Figura 3 es una gráfica en la que se representa la cantidad de absorción de oxígeno de la primera película de capa sencilla obtenida en el Ejemplo 2, en función del tiempo.

25 A continuación, se describirá con detalle la presente invención.

En esta memoria, "captura de oxígeno" significa absorber y consumir oxígeno o reducir la cantidad de oxígeno procedente de un ambiente dado.

Resina de poli(alcohol vinílico) (A)

30 La resina de poli(alcohol vinílico) (A) contenida en la primera composición de resina y la segunda composición de resina de la presente invención se pueden obtener saponificando una homopolímero de un vinil-éster o un copolímero de un viniléster y otros monómeros (especialmente un copolímero de un vinil-éster y etileno) con un catalizador alcali o un compuesto similar. Un compuesto típico como el vinil-éster puede ser acetato de vinilo, pero se pueden usar también otros vinil-ésteres de ácido grasos (por ejemplo propionato de vinilo, pivalato de vinilo, etc.).

35 El grado de saponificación del componente de vinil-éster de la resina de poli(alcohol vinílico) (A) es preferiblemente 90% o, más, más preferiblemente 95% o más, e incluso más preferiblemente 96% o más. Cuando el grado de saponificación es inferior a 90%, las propiedades de barrera frente a los gases se degradan en condiciones de humedad elevada, y si la resina de poli(alcohol vinílico) (A) es EVOH, la estabilidad térmica es insuficiente y se pueden generar fácilmente geles o agregados en un artículo moldeado.

40 Cuando la resina de poli(alcohol vinílico) (A) es una mezcla de al menos dos tipos de resinas de poli(alcohol vinílico) (A) que tienen diferentes grados de saponificación, el valor medio calculando basado en la relación en peso de la mezcla se determina como el grado de saponificación de dicha mezcla.

Entre las resinas de poli(alcohol vinílico) (A) descritas anteriormente, se prefiere el EVOH debido a que es posible realizar el moldeo en masa fundida y sus propiedades de barrera frente a los gases en condiciones de elevada humedad son buenas.

45 El contenido de etileno del EVOH es preferiblemente de 5 a 60% en moles. Si el contenido de etileno es inferior a 5% en moles, las propiedades de barrera frente a los gases en condiciones de elevada humedad se pueden degradar y se puede deteriorar la capacidad de moldeo en masa fundida. El contenido de etileno del EVOH es preferiblemente 10% en moles o más, más preferiblemente 15% en moles o más, siendo lo más preferido 20% en moles o más. Si el contenido de etileno supera el 60% en moles, no se pueden conseguir propiedades de barrera

frente a los gases suficientemente buenas. El contenido de etileno es preferiblemente 55% en moles o inferior, más preferiblemente 50% en moles o inferior.

5 Cuando el EVOH es una mezcla de al menos dos tipos de EVOH que tienen diferentes contenidos de etileno, el valor medio calculado basado en la relación en peso de la mezcla se determina como el contenido de etileno de la mezcla. En este caso, es preferible que la diferencia en los contenidos de etileno entre los dos tipos de EVOH que tienen las mayores diferencias entre sí sea de 30% en moles o inferior y que la diferencia en el grado de saponificación sea de 10% o inferior. Si estas condiciones no se satisfacen, la transparencia de la capa de composición de resina resultante puede no ser adecuada. La diferencia en el contenido de etileno es preferiblemente de 20% en moles o inferior, más preferiblemente 15% en moles o inferior. La diferencia en el grado de saponificación es preferiblemente 7% o inferior, más preferiblemente 5% o inferior.

10 El contenido de etileno y el grado de saponificación del EVOH se puede medir mediante resonancia magnética nuclear (NMR).

15 El EVOH puede contener una pequeña cantidad de un monómero diferente al etileno o al alcohol vinílico como un componente del copolímero (el monómero está contenido en el EVOH como una unidad copolímera) dentro de un intervalo que no interfiera con los objetivos de la presente invención. Ejemplos de dicho monómero incluyen: α -olefinas tales como propileno, 1-buteno, isobuteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, y 1-octeno; ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido itacónico, ácido metacrílico, ácido acrílico, y anhídrido maleico, y sus sales, sus ésteres parciales o completos, sus nitrilos, sus amidas, y sus anhídridos; compuestos de vinilsilano tales como viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltri(β -metoxi-etoxi)silano, γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano; ácidos sulfónicos insaturados y sus sales; alquiltioles; y vinilpirrolidonas.

20 Entre los anteriores, si un compuesto vinilsilano está contenido en el EVOH como un componente copolímero en una cantidad de 0,0002 a 0,2% en moles y la composición de la presente invención que contiene el EVOH está conformada en una estructura multiestratificada junto con una resina (por ejemplo, PES) como una resina base mediante moldeo por coextrusión o moldeo por coinyección, la consistencia de la viscosidad de la masa fundida del EVOH con la resina de base se mejora, de manera que se pueden producir un artículo uniformemente moldeado. Como el compuesto de vinilsilano, se pueden usar preferiblemente viniltrimetoxisilano y viniltrietoxisilano.

25 Además, el EVOH que contiene un compuesto de boro es también efectivo en mejorar la viscosidad de la masa fundida, del EVOH, de manera que se pueden obtener artículos moldeados uniformemente mediante moldeo por coextrusión o por coinyección. Ejemplos del compuesto de boro incluyen ácidos bóricos, ésteres de ácido bórico, boratos, e hidruros de boro. Específicamente, ejemplos de los ácidos bóricos incluyen ácido ortobórico (en adelante se puede denominar "ácido bórico"), ácido metabórico, y ácido tetrabórico. Ejemplos de los ésteres de ácido bórico incluyen trietilborato y trimetilborato. Ejemplos de boratos incluyen sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos de los ácidos bóricos, bórax y compuestos similares. Entre estos compuestos, se prefiere el ácido ortobórico.

35 El contenido del compuesto de boro, si lo contiene, está preferiblemente comprendido en el intervalo de 20 a 2000 ppm, y más preferiblemente de 50 a 1000 ppm, en términos del elemento de boro. Con la adición de boro dentro de este intervalo, se elimina la variación del torque en el EVOH durante la fusión por calentamiento. Si el contenido de boro es inferior a 20 ppm, este efecto de añadir el compuesto de boro puede ser insuficiente. Si se sobrepasa los 2000 ppm, tiende a producirse gelificación, dando lugar a una pobre capacidad de moldeo.

40 Resulta también efectivo añadir una sal de metal alcalino al EVOH en una cantidad de 5 a 5000 ppm en términos del elemento de metal alcalino con el fin de mejorar las adherencias y compatibilidad entre las capas. La cantidad añadida de la sal de metal alcalino está preferiblemente comprendida en el intervalo de 20 a 1000 ppm, y más preferiblemente de 30 a 500 ppm, en términos del elemento de metal alcalino. Ejemplos de metales alcalinos incluyen litio, sodio, potasio, y elementos similares. Ejemplos de la sal de metal alcalino incluyen carboxilatos alifáticos, carboxilatos aromáticos, fosfatos, y complejos metálicos de metales alcalinos. Específicamente, éstos incluyen acetato sódico, acetato potásico, fosfato sódico, fosfato de litio, estearato sódico, estearato potásico, una sal de sódico de ácido etilendiaminotetraacético, y compuestos similares. Entre estos, se prefieren el acetato sódico, acetato potásico, y fosfato sódico.

45 Resulta preferible también añadir un compuesto de fósforo al EVOH en una cantidad de 20 a 500 ppm, más preferiblemente 30 a 300 ppm, y lo más preferido de 50 a 200 ppm, en términos de los radicales de ácido fosfórico. Cuando se mezcla un compuesto de fósforo con el EVOH en el intervalo anterior, se puede mejorar la estabilidad térmica del EVOH. En particular, se puede eliminar la generación de agregados gelificados y colorantes durante el moldeo en masa fundida de larga duración.

50 No existe una limitación particular con respecto al tipo de compuesto de fósforo añadido al EVOH, y se pueden usar diversos tipos de ácidos tales como ácido fosfórico y ácido fosforoso y sus sales. Los fosfatos pueden estar en forma de fosfatos primarios, fosfatos secundarios o fosfatos terciarios, y no existe una limitación particular con respecto a las especies catiónicas de los fosfatos. Los fosfatos son preferiblemente sales de metales alcalinos y sales de

metales alcalinotérreos. Entre estos, se prefiere añadir el compuesto de fósforo en forma de dihidrogenofosfato sódico, dihidrogenofosfato potásico, hidrogenofosfato disódico, o hidrogenofosfato dipotásico.

5 El caudal de masa fundida (MFR) del EVOH usado en la presente invención (210°C, 2160 g de carga; según JIS K7210) está comprendido en el intervalo de 0,1 a 100 g/10 min., más preferiblemente de 0,5 a 50 g/10 min., e incluso más preferiblemente de 1 a 30 g/10 min.

En la presente invención, es también posible mezclar el EVOH con un estabilizador térmico, un absorbedor de radiación ultravioleta, un antioxidante, un agente colorante, una carga, y otras resinas (por ejemplo poliamidas o poliolefinas) dentro de un intervalo que no interfiera con los objetos de la presente invención.

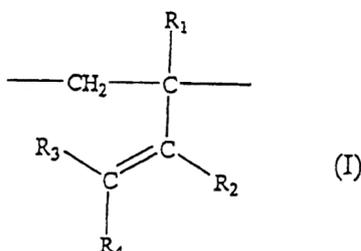
Resina termoplástica (B)

10 La resina termoplástica (B) contenida en la composición de resina de la presente invención se caracteriza por tener una enlace doble carbono-carbono y un tipo de o dos o más grupos que incluyen un heteroátomo seleccionado de un grupo de grupos polares que contienen hidrógeno activo, grupos polares que contienen nitrógeno y que están
15 libres de hidrógeno activo, un grupos polares que contienen grupos epoxi o grupos tioepoxi, grupos polares que contienen grupos carbonilo o grupos tiocarbonilo, grupos polares que contienen fósforo, grupos polares que contienen M (M es un cualquiera de Si, Ge, Sn y Pb) y grupos polares que contienen boro. Para las composiciones
20 de resina primera y segunda de la presente invención, no existe limitación con respecto al tipo de resina termoplástica (B), con tal de que tenga las características anteriormente descritas y sea una resina diferente a la resina de poli(alcohol vinílico) (A). Para las tercera y cuarta composiciones de resina de la presente invención, no hay limitación en cuanto al tipo de resina termoplástica (B), con tal de que tenga las características descritas anteriormente.

La resina termoplástica (B) contenida en la composición de resina de la presente invención contiene un enlace doble carbono-carbono, como se describió anteriormente. Puesto que el enlace doble carbono-carbono reacciona con el oxígeno de manera eficiente, dicha resina termoplástica (B) tiene la función de captura de oxígeno. En la presente
25 invención, el doble enlace carbono-carbono abarca enlaces dobles conjugados, pero no abarca enlaces múltiples contenidos en anillos aromáticos.

Para las tercera y cuarta composiciones de resina de la presente invención la resina termoplástica (B) debe contener el enlace doble carbono-carbono en una cantidad de 0,0001 eq/g (equivalentes/g) o más, preferiblemente 0,0005 eq/g o más, y más preferiblemente 0,001 eq/g o más. Si el contenido del enlace doble carbono-carbono es inferior a 0,0001 eq/g, la función de captura de oxígeno de la composición de resina resultante puede no ser suficiente.
30 También para las composiciones de resina primera y segunda de la presente invención, resulta preferible que el contenido del enlace doble carbono-carbono tenga los valores anteriores o superiores.

Los enlaces dobles carbono-carbono pueden estar contenidos o bien en la cadena principal o en la cadena lateral de la resina termoplástica (B), pero es preferible que la cantidad de dobles enlaces presente en las cadenas laterales sea superior a la cantidad de enlaces dobles presentes en la cadena principal (en otras palabras, existe un mayor
35 número de grupos que tienen enlaces dobles carbono-carbono en las cadenas laterales), debido a la eficiencia de reacción con el oxígeno. Un doble enlace contenido en una unidad estructural representada por la fórmula (I) es preferible para el doble enlace carbono-carbono presente en las cadenas laterales:



(en la que R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, R₂ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilalquilo o un grupo alcoxi, R₃ y R₄ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que puede estar sustituido, -COOR₅, -OCOR₆, un grupo ciano o un átomo de halógeno, y R₅ y R₆ son cada una independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilalquilo o un grupo alcoxi). El número de átomos de carbono del grupo arilo es preferiblemente 6 a 10. El número de átomos de carbono del grupo alquilarilo y del grupo arilalquilo es preferiblemente de 7 a 11. El número de átomos de carbono del grupo alcoxi es preferiblemente 1 a 10. Ejemplos del grupo alquilo incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, y un grupo butilo. Ejemplos del grupo arilo incluyen un grupo fenilo. Ejemplos del grupo alquilarilo incluyen un grupo toloilo. Ejemplos del grupo
45

arilalquilo incluyen un grupo bencilo. Ejemplos del grupo alcoxi incluyen un grupo metoxi y un grupo etoxi. Ejemplos del átomo de halógeno incluyen cloro.

Entre las unidades estructurales representadas por la fórmula (I), se prefiere una unidad estructural procedente de un compuesto de dieno. Esto es debido a que la resina termoplástica que tiene esa estructura puede ser fácilmente producida. Ejemplos de dicho compuesto de dieno incluyen isopreno, butadieno, 2-etilbutadieno, y 2-butilbutadieno. Se pueden usar uno de estos, o se puede usar una combinación de dos o más. La Tabla 1 muestra la relación entre un ejemplo de un compuesto de dieno y un tipo de un grupo de la fórmula (I) procedente del compuesto de dieno.

Tabla 1

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Isopreno	CH ₃	H	H	H
	H	CH ₃	H	H
Butadieno	H	H	H	H
2-etilbutadieno	C ₂ H ₅	H	H	H
	H	C ₂ H ₅	H	H
2-butilbutadieno	C ₄ H ₉	H	H	H
	H	C ₄ H ₉	H	H

10

Entre estos, se prefiere una unidad estructural que contiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono como R₂, debido a la eficiencia de reacción con el oxígeno, y es más preferida una unidad estructural que contiene un grupo metilo (es decir, una unidad estructural derivada de isopreno) como R₂. El isopreno se encuentra fácilmente disponible y puede ser copolimerizado con otros monómeros, de manera que se prefiere también desde el punto de vista del coste de producción, para la resina termoplástica (B). Además, se prefiere también el butadieno ya que se encuentra fácilmente disponible y puede ser copolimerizado con otros monómeros.

15

Cuando la unidad estructural representada por la fórmula (I) se deriva de un compuesto de dieno, la relación de dicha unidad estructural representada por la fórmula (I) a todas las unidades estructurales derivadas del compuesto de dieno es preferiblemente 10% o más, más preferiblemente 20% o más, e incluso más preferiblemente 30% o más. Esta relación es de 10% o más en un método generalmente conocido en la técnica empleado para originar una polimerización aniónica del compuesto de dieno en un disolvente orgánico inactivo usado una base de Lewis como cocatalizador.

20

Con el fin de obtener la resina termoplástica (B) que tenga la unidad estructural representada por la fórmula (I), cuando se polimerizan los monómeros que contienen el compuesto de dieno, resulta preferible usar una base de Lewis como cocatalizador. Ejemplos de la base de Lewis incluyen éteres tales como dimetil-éter, dietil-éter, metil-etil-éter y tetrahidrofurano; glicol-éteres tales como etilenglicol-dietil-éter y etilenglicol-dimetil-éter; aminas terciarias tales como N, N, N', N'-tetrametiletildiamina (TMEDA) y trietildiamina, aminas que contienen éter tales como N-metil-morfolina y N-etil-morfolina. La base de Lewis se usa generalmente en una cantidad de 0,1 a 400 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de un iniciador que se describirá más tarde.

25

La resina termoplástica (B) usada para la composición de resina de la presente invención es preferiblemente un copolímero de un compuesto de vinilo aromático y el compuesto de dieno. Cuando la resina termoplástica (B) es dicho copolímero, el resto del enlace doble carbono-carbono derivado del compuesto de dieno reacciona fácilmente con el oxígeno, de manera que se pueden mejorar las propiedades de barrera frente al oxígeno y la función de captura de oxígeno de la composición de resina resultante. Además, ajustando la relación de copolimerización entre el compuesto de vinilo aromático y el compuesto de dieno, se puede hacer que el índice de refracción de la resina termoplástica (B) tenga un valor deseado. Por lo tanto, es posible reducir la diferencia en el índice de refracción entre la resina de poli(alcohol vinílico) y la resina termoplástica (B), y por lo tanto se puede obtener un producto que tenga una excelente transparencia.

30

Ejemplos del compuesto de vinilo aromático incluyen estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, 3-vinilnaftaleno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencillestireno, y 4-(fenilbutil)estireno. Entre estos, el estireno es el más preferido en vista del coste y la facilidad de polimerización. Como el compuesto de dieno, se pueden usar, por ejemplo, los compuestos descritos anteriormente.

40

El copolímero del compuesto de vinilo aromático y el compuesto de dieno pueden estar en cualquier forma de un copolímero aleatorio, un copolímero de bloque, un copolímero de injerto o uno de sus materiales compuestos. Se prefiere un copolímero de bloque en vista de la facilidad de producción y de las propiedades mecánicas de la resina termoplástica resultante (B), la facilidad de manejo y la función de captura de oxígeno.

5 En el copolímero de bloque, el peso molecular del bloque de compuesto de vinilo aromático es preferiblemente 300 a 100000, más preferiblemente 1000 a 50000, e incluso más preferiblemente 3000 a 50000. Cuando el peso molecular del bloque de compuesto de vinilo aromático es inferior a 300, la viscosidad de la masa fundida de la resina termoplástica (B) es baja, se pueden degradar y la capacidad de moldeo, la capacidad de procesamiento y las propiedades de manipulación de la composición de resina resultante. Además, las propiedades mecánicas de un artículo moldeado que se conforma a partir de la composición de resina pueden ser pobres. Además, se degrada la capacidad de dispersión de la resina termoplástica (B) en la resina de poli(alcohol vinílico), y se pueden degradar la transparencia, las propiedades de barrera frente a los gases y la función de captura de oxígeno. Por otro parte, cuando el peso molecular del bloque del compuesto de vinilo aromático sobrepasa los 100000, la viscosidad de la masa fundida de la resina termoplástica (B) es alta, de manera que se perjudica la termoplaticidad. Por lo tanto, se pueden degradar la capacidad de moldeo y la capacidad de procesamiento de la composición de resina resultante. Además, se degrada la capacidad de dispersión de la resina termoplástica (B) en la resina de poli(alcohol vinílico) (A) como se describió anteriormente, y se pueden degradar la transparencia, las propiedades de barrera frente a los gases y la función de captura de oxígeno.

20 La forma del bloque del copolímero de bloque es, por ejemplo, $X(YX)_n$, $(XY)_n$ o similar, en las que X es un bloque de compuesto de vinilo aromático, Y es un bloque de compuesto de dieno, y n es un número entero de 1 o más. Entre estos, se prefieren un copolímero de dibloque y un copolímero de tribloque, y resulta más preferible un copolímero de tribloque en vista de sus propiedades mecánicas. En particular, se prefiere que el bloque de compuesto de vinilo aromático sea un bloque de poliestireno y que el bloque del compuesto de dieno sea un bloque de poliisopropileno en vista del coste y la facilidad de polimerización.

25 No existe una limitación particular en cuanto al método para producir el copolímero de bloque, pero se prefiere la polimerización aniónica. Específicamente, se pueden usar los siguientes métodos, pero sin limitarse a los mismos. El compuesto de vinilo aromático y el compuesto de dieno se copolimerizan con un compuesto de alquil-litio como iniciador, y se acoplan mediante un agente de acoplamiento. De manera alternativa, el compuesto de dieno y el compuesto de vinilo aromático se polimerizan secuencialmente con un compuesto de dilitio como iniciador. Como el compuesto de alquil-litio se prefieren compuestos de alquil-litio con un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, tal como metil-litio, etil-litio, bencil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio y compuestos similares.

30 Como el agente de acoplamiento, se pueden usar, diclorometano, dibromometano, dicloroetano, dibromometano y compuestos similares. Ejemplos del compuesto de litio incluyen naftaleno-dilitio, oligoestiril-dilitio y dilitiohexilbenceno. El iniciador y el agente de acoplamiento se pueden usar preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 0,2 partes en peso y de 0,04 a 0,8 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de todos los monómeros usados para la polimerización.

40 Como el disolvente para la producción de la resina termoplástica (B), se pueden usar disolventes orgánicos que son inactivos con respecto a los iniciadores descritos anteriormente, agentes de acoplamiento y la base de Lewis. Entre estos, se prefieren un compuesto hidrocarbonado saturado, un compuesto hidrocarbonado cíclico saturado, y un compuesto hidrocarbonado aromático que tienen de 6 a 12 átomos de carbono. Por ejemplo, se pueden usar hexano, heptano, octano, decano, ciclohexano, tolueno, benceno, xileno y compuestos similares. La reacción de polimerización del monómero para la producción de la resina termoplástica (B) se realiza generalmente a un intervalo de temperatura de -20 a 80°C durante de 1 a 50 horas. De este modo, se puede obtener la resina termoplástica que tiene un enlace doble carbono-carbono.

45 La resina termoplástica (B) usada en la composición de resina de la presente invención tiene un grupo funcional que incluye un heteroátomo además del enlace doble, descrito anteriormente. Puesto que la presente invención tiene un grupo funcional que incluye un heteroátomo, la resistencia a la desestratificación de la interfaz se puede mejorar, lo cual se describirá más adelante.

50 En general, si se fuerza a mezclar diferentes tipos de resinas mediante por ejemplo, amasado de las masas fundidas, la adherencia en la interfaz (resistencia a la desestratificación en la interfaz) de las resinas es baja debido a que dichas resinas no son compatibles entre sí. Por lo tanto, es un objeto importante mejorar la resistencia a la desestratificación en la interfaz de los diferentes tipos de resinas. Como resultado de una profunda investigación llevada a cabo por los inventores de la presente invención para conseguir este objetivo, se encontró que cuando la resina termoplástica (B) que tiene un grupo funcional que incluye un heteroátomo, se mezcla con otra resina, por ejemplo, una resina de poli(alcohol vinílico) (A), se puede mejorar la resistencia a la desestratificación en la interfaz de estas resinas y, de este modo, se puede mejorar de forma significativa la compatibilidad de la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y la resina termoplástica (B).

Desde el punto de vista anterior, en la presente invención, la resina termoplástica (B) tiene un enlace doble carbono-carbono, que contribuye a la función de captura de oxígeno, y un grupo funcional que incluye un heteroátomo, el

5 cual contribuye a la compatibilidad de las resinas. La razón por la que la resistencia a la desestratificación en la interfaz de la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y la resina termoplástica (B) se mejora mediante el uso de la resina termoplástica (B) que tiene un grupo funcional que incluye un heteroátomo no está clara, pero parece que dicho grupo funcional que incluye un heteroátomo contenido en la resina termoplástica (B) reacciona o interactúa con un grupo hidroxilo contenido en la resina de poli(alcohol vinílico) (A), de manera que se forma un copolímero de injerto o una estructura similar y esta estructura contribuye a la mejora de la compatibilidad de la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y la resina termoplástica (B).

10 Un recipiente multiestratificado tal como una botella que incluye una capa hecha de una composición de resina que contiene la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y la resina termoplástica (B) y una capa hecha de un poliéster termoplástico, en la que las capas están en contacto directo unas con otras, presenta una elevada resistencia a la desestratificación. La razón por la que se mejora la elevada resistencia a la desestratificación por impacto del recipiente multiestratificado usando dicha composición de resina no está clara. Pero, parece que además de la compatibilidad mejorada de la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y la resina termoplástica (B), una reacción o una interacción entre el poliéster termoplástico y el grupo funcional que incluye un heteroátomo contenido en la resina termoplástica (B) mejora la resistencia a la desestratificación por impacto,

15 Como el heteroátomo del grupo funcional contenido en la resina termoplástica (B), se prefieren los átomos que se seleccionan de los Grupos IV, V y VI de la tabla periódica y que tienen una electronegatividad comprendida en el siguiente intervalo:

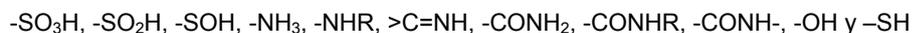
$$0,41 \leq X_p / N \leq 0,60$$

20 en la que X_p es la electronegatividad del átomo y se refiere a la electronegatividad de Paulling (referida a, por ejemplo, Chemical Manual, Basics, segunda edición modificada, página 1288, publicada por Maruzen) en la presente invención, y N se refiere al número del grupo en la tabla periódica para el átomo.

25 Ejemplos de dicho heteroátomo incluye nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, azufre, germanio, estaño y plomo. Entre éstos, se prefieren el nitrógeno, oxígeno, azufre, estaño y plomo, y el oxígeno y el azufre son más preferidos. También se prefiere el boro, aunque no está incluido en los grupos de átomos descritos anteriormente.

Los siguientes grupos se pueden emplear como el grupo funcional que incluye un heteroátomo contenido en la resina termoplástica (B) de la presente invención:

<1> grupos polares que contiene hidrógeno activo

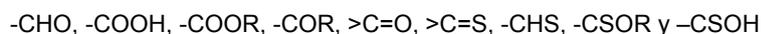


30 <2> grupos polares que contiene nitrógeno y libres de hidrógeno activo.



<3> grupos polares que contienen un grupo epoxi o un grupo tioepoxi

<4> grupos polares que contienen un grupo carbonilo o un grupo tiocarbonilo



35 <5> grupos polares que contienen fósforo



<6> grupo polares que contienen M (M es uno cualquiera de Si, Ge, Sn y Pb)



<7> grupos polares que contienen boro

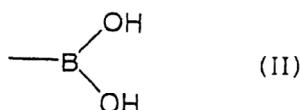
40 Un grupo de ácido borónico o grupos que contienen boro que se pueden convertir en un grupo de ácido borónico en presencia de agua.

(En las fórmulas generales anteriores, R es un grupo alquilo, un grupo fenilo o un grupo alcoxi y X es un átomo de halógeno)

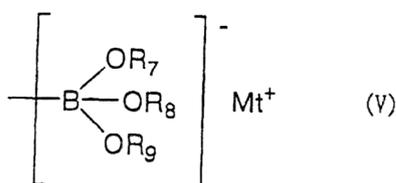
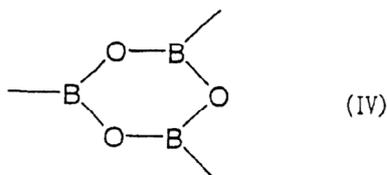
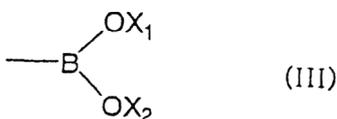
45 La resina termoplástica (B) puede contener un tipo de estos grupos funcionales pueden contener dos o más. Entre estos grupos funcionales, se prefieren un grupo hidroxilo de los grupos polares que contienen hidrógeno activo <1>, un grupo carbonilo de <4>, un grupo de trialcóxisililo, el cual es un grupo polar que contiene M <6> (M es uno cualquiera de Si, Ge, Sn y Pb) y un grupo polar que contiene boro.

Entre estos, los grupos de <1> a <6> pueden estar presentes o bien en la cadena principal, una cadena lateral o la parte terminal de la resina termoplástica (B). En vista de la compatibilidad de la resina termoplástica (B) con otra resina, por ejemplo, la resina de poli(alcohol vinílico) (A), el efecto sobre la resistencia a la desestratificación de la interfaz, y la facilidad de producción, resulta preferible que el grupo funcional está presente en la parte terminal de la resina termoplástica (B). El grupo polar que contiene boro <7> está presente preferiblemente en una cadena lateral de la resina termoplástica (B) en vista de la compatibilidad de la resina termoplástica (B) con otra resina (por ejemplo, la resina de poli(alcohol vinílico) (A)).

Cuando el grupo funcional que incluye el heteroátomo es un grupo polar que contiene boro <7>, dicho grupo polar que contiene boro es preferiblemente un grupo de ácido borónico o un grupo que contiene boro que se pueda transformar en un grupo de ácido borónico en presencia de agua, como se describió anteriormente. EL grupo de ácido borónico es un resto de ácido bórico, en el que se elimina un grupo OH del ácido bórico, y está representado por la fórmula (II) siguiente:



“Un grupo que contiene boro que se puede transformar en un grupo de ácido borónico en presencia de agua” se refiere a un grupo que contienen boro que se puede transformar en el grupo de ácido borónico representado por la fórmula (II) mediante su hidrólisis en presencia de agua. Más específicamente, quiere decir un grupo funcional que se puede transformar en un grupo de ácido borónico cuando se lleva a cabo una hidrólisis usando solo agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico (tolueno, xileno, acetona, etc.) como un disolvente a 25 a 150°C durante de 10 minutos a 2 horas. Ejemplos típicos de dicho grupo funcional incluye un grupo de éster de ácido borónico representado por la fórmula (III), un grupo de anhídrido borónico representado por la fórmula (IV), y un grupo de boronato representado por la fórmula (V):



en las que X₁ y X₂ son un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados alifáticos (por ejemplo, grupos alquilo lineales o ramificados o grupos alquénilos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono) , grupos hidrocarbonados alicíclicos (por ejemplo, grupos cicloalquilo o grupos cicloalquénilo), o grupo hidrocarbonados aromáticos (por ejemplo, grupo fenilo o grupo bifenilo), y X₁ y X₂ pueden ser iguales o diferentes entre sí. Sin embargo, X₁ y X₂ no son ambos átomos de hidrógeno al mismo tiempo. X₁ y X₂ pueden estar enlazados entre sí. R₇, R₈ y R₉ son un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados alifáticos, grupos hidrocarbonados alicíclicos, o grupos hidrocarbonados aromáticos como los empleados para X₁ y X₂, y pueden ser iguales o diferentes entre sí. Mt representa un metal alcalino. X₁, X₂, R₇, R₈ y R₉ pueden incluir otros grupos, por ejemplo, un grupo carboxilo, un átomo de halógeno o grupos similares.

Ejemplos específicos del grupo de éster de ácido borónico representado por la fórmula (III) incluyen un grupo de dimetil-éster de ácido borónico, grupo de dietil-éster de ácido borónico, grupo de dipropil-éster de ácido borónico, grupo de diisopropil-éster de ácido borónico, grupo de dibutil-éster de ácido borónico, grupo de dihexil-éster de ácido borónico, grupo de dicitlohexil-éster de ácido borónico, grupo de etilenglicol-éster de ácido borónico, grupo de propilenglicol-éster de ácido borónico, grupo de 1,3-propanodiol-éster de ácido borónico, grupo de 1,3-butanodiol-éster de ácido borónico, grupo de neopentilglicol-éster de ácido borónico, grupo de éster de catecol de ácido borónico, grupo de éster de glicerina de ácido borónico, y grupo de éster de trimetiletano de ácido borónico.

Como el grupo boronato representado por la fórmula (V) anterior, se pueden usar grupos boronatos de metales alcalinos. Incluyen ejemplos específicos de los mismos grupos de boronato sódico y grupos de boronato potásico.

No existe limitación con respecto al método para producir la resina termoplástica (B) que tiene el enlace doble carbono-carbono como el descrito anteriormente y el grupo funcional como el descrito anteriormente. Por ejemplo, se pueden emplear los siguientes métodos; 1) añadir un monómero que tiene el grupo funcional (o un monómero que pueda formar el grupo funcional) como un componente copolimerizable cuando se polimerizan los monómeros que pueden formar el enlace doble carbono-carbono en una molécula; 2) utilizar un iniciador que tiene el grupo funcional (o un iniciador que puede formar dicho grupo funcional) cuando se polimerizan los monómeros que pueden formar el doble enlace carbono-carbono en una molécula; 3) someter los monómeros que pueden formar el enlace doble carbono-carbono en una molécula para realizar la polimerización y utilizar un monómero que tiene el grupo funcional (o un monómero que puede formar el grupo funcional) como agente de terminación; y 4) polimerizar monómeros que pueden formar el enlace doble carbono-carbono en una molécula para proporcionar un polímero, y enlazar un monómero que tiene el grupo funcional (o un monómero que puede formar el grupo funcional) al polímero mediante una reacción. Entre estos métodos, en particular, se prefieren emplear los métodos 3) y 4).

Por ejemplo, la resina termoplástica (B) se puede preparar mediante el método 3) como sigue: en primer lugar, se polimerizan uno o dos o más tipos de monómeros que pueden ser aniónicamente polimerizables y que pueden formar el enlace doble carbono-carbono en una molécula, usando un compuesto orgánico de metal alcalino como un iniciador de manera que se forma un polímero que tiene un metal alcalino en su parte terminal, y luego se hace reaccionar con dicho polímero un monómero que puede reaccionar con el metal alcalino y que tiene el grupo funcional (o un monómero que puede formar dicho grupo funcional) como un agente de terminación (es decir, un agente de tratamiento de acabado).

Pueden ser ejemplos del agente de tratamiento terminal que se puede usar en dicho método, los siguientes compuestos: (i) compuestos que tienen un grupo carbonilo; (ii) compuestos que tienen un grupo tiocarbonilo; (iii) compuestos que tienen un grupo aldehído; (iv) compuestos que tienen un grupo tioaldehído; (v) compuestos que tienen un grupo éster de ácido carboxílico; (vi) compuestos que tienen un grupo de anhídrido de ácido; (vii) compuestos que tienen un grupo de haluro de ácido; (viii) compuestos que tienen un grupo amido; (ix) compuestos que tienen un grupo de ácido sulfónico; (x) compuestos que tienen un grupo éster de ácido sulfónico; (xi) compuestos que tienen un grupo de ácido fosfórico; (xii) compuestos que tienen un grupo éster de ácido fosfórico; (xiii) compuestos que tienen un grupo amino; (xiv) compuestos que tienen un grupo imino; (xv) compuestos que tienen un grupo carbodiimido; (xvi) compuestos que tienen un grupo nitrilo; (xvii) compuestos que tienen un grupo piridilo; (xviii) compuestos que tienen un anillo de quinolina; (xix) compuestos que tienen un grupo epoxi; (xx) compuestos que tienen un grupo tioepoxi; (xxi) compuestos que tienen un grupo isocianato; (xxii) compuestos que tienen un grupo isotiocianato; (xxiii) cianamidas; (xxiv) derivados de aziridina; (xxv) compuestos diferentes a los compuestos anteriores y que tienen un grupo amino terciario o un grupo imino sustituido; (xxvi) compuestos de silicio; (xxvii) compuestos de estaño y similares. Además, se pueden usar también preferiblemente dióxido de carbono (gas ácido carbónico) como el agente de tratamiento de acabado.

Como los compuestos que tienen un grupo carbonilo (i), que es uno de los agentes de tratamiento de acabado descritos anteriormente, se pueden usar los siguientes compuestos: acetona, metil-etil-cetona, dietil-cetona, metil-propil-cetona, isopropil-metil-cetona, dipropil-cetona, acetofenona, benzofenona, 4,4'-dimetoxibenzofenona, acetilciclohexano, ciclohexil-cetona, 1-ciclooctil-2-metil-1-butanona, 1-fenil-5-ciclohexil-3-pentanona, 4-decanona, 2,4-dimetil-3-heptanona, ciclohexanona, ciclodecanona, 3-fenilciclooctanona, ciclopentanona y compuestos similares.

Ejemplos de los compuestos que tienen un grupo tiocarbonilo (ii) incluyen 4,4'-dimetoxitiobenzofenona y 4,4'-bis(dimetilamino)tiobenzofenona.

Ejemplos de los compuestos que tienen un grupo aldehído (iii) incluyen monoaldehídos tales como acetaldehído, propionaldehído, isobutilaldehído, n-caproaldehído, valeraldehído, benzaldehído, decanal, eicosanal, 2-fenilbutanal, 3-metil-benzaldehído, 4-ciclohexil-benzaldehído, ciclohexanocarboxialdehído, y 3-fenilciclohexanocarboxialdehído; y polialdehídos tales como 1,4,7-naftenotricarboxialdehído, 1,7,9-antracenotricarboxialdehído, y 1,1,5-pentanotricarboxialdehído.

Ejemplos de los compuestos que tienen un grupo tioaldehído (iv) incluyen acetotioaldehído, propiontioaldehído, isobutiltioaldehído, y n-caprotioaldehído.

Ejemplos de los compuestos que tienen un grupo éster de ácido carboxílico (v) incluyen un éster de un ácido monobásico o un ácido dibásico y un alcohol, y una lactona. Ejemplos del ácido monobásico que constituye el éster incluye ácido acético, ácido butírico, ácido caproico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido ciclohexilpropiónico, ácido ciclohexilcaproico, ácido benzoico, y ácido fenilbutírico. Ejemplos de los ácidos dibásicos incluye ácido oxálico, ácido maleico, ácido malónico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido itacónico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftalítico y ácido difénico. Ejemplos del alcohol que constituye el éster incluyen alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol sec-butílico, alcohol terc-butílico, alcohol amílico, alcohol hexílico, alcohol octílico, fenol y cresol.

Ejemplos de la lactona incluyen β -propiolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona, y lactonas correspondientes a los ácidos siguientes: ácido 2-metil-3-hidroxi-propiónico, ácido 3-hidroxi-pelargónico, ácido 2-dodecil-3-hidroxi-propiónico, ácido 2-ciclopentil-3-hidroxi-propiónico, ácido 3-fenil-3-hidroxi-propiónico, ácido 2-naftil-3-hidroxi-propiónico, ácido 2-(n-butilciclohexil)-3-hidroxi-propiónico, ácido 2-fenil-3-hidroxi-tridecanoico, ácido 2-(2-metilciclopentil)-3-hidroxi-propiónico, ácido 2-metilfenil-3-hidroxi-propiónico, ácido 3-bencil-3-hidroxi-propiónico, ácido 2,2-dimetil-3-hidroxi-propiónico, ácido 2-metil-5-hidroxi-valérico, ácido 3-ciclohexil-5-hidroxi-valérico, ácido 4-fenil-5-hidroxi-valérico, ácido 2-heptil-4-ciclopentil-5-hidroxi-valérico, ácido 2-metil-3-fenil-5-hidroxi-valérico, ácido 3-(2-ciclohexil-5-hidroxi-valérico), ácido 2-(2-feniletil)-4-(4-ciclohexilbencil)-5-hidroxi-valérico, ácido bencil-5-hidroxi-valérico, ácido 3-etil-5-isopropil-6-hidroxi-caproico, ácido 2-ciclopentil-4-hexil-6-hidroxi-caproico, ácido 3-fenil-6-hidroxi-caproico, ácido 3-(3,5-dietilciclohexil)-5-etil-6-hidroxi-caproico, ácido 4-(3-fenilpropiil)-6-hidroxi-caproico, ácido 2-bencil-5-isobutil-6-hidroxi-caproico, ácido 7-fenil-6-hidroxi-6-octenoico, ácido 2,2-di(1-ciclohexenil)-5-hidroxi-5-heptenoico, ácido 2,2-dipropenil-5-hidroxi-5-heptenoico, y ácido 2,2-dimetil-4-propenil-3-hidroxi-3,5-heptadienoico.

Ejemplos de los compuestos que tienen un grupo anhídrido de ácido (vi) incluyen un anhídrido de ácido policarboxílico alifático, aromático o alicíclico saturado o insaturado. Ejemplos específicos del ácido policarboxílico incluyen ácido policarboxílicos alifáticos tales como ácido maleico y ácido succínico; ácidos policarboxílicos aromáticos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido terftálico, ácido piromelítico, ácido 1,2,5,6-naftalenotetracarboxílico, ácido 2,3,6,7-naftalenotetracarboxílico, ácido 2,2',3,3'-difeniltetracarboxílico, ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-difeniltetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, y 2,3-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, bis(3,4-dicarboxifenil)sulfona, bis(3,4-dicarboxifenil)éter; y ácido policarboxílicos alicíclicos tales como ácido tetrahidroftálico y ácido nádico. Como el anhídrido, se puede usar o bien monoanhídridos o dianhídridos.

Ejemplos de los compuestos que tienen un grupo haluro de ácido (vii) incluyen un haluro del ácido monobásico y el ácido dibásico descritos en el epígrafe (v) anterior.

Ejemplos de los compuestos que tienen un grupo amido (viii) incluyen compuestos que tienen al menos un enlace –CO-N< o un enlace –CS-N< en su molécula. Ejemplos de dicho compuesto incluyen un compuesto lineal que tiene el enlace descrito anteriormente o un compuesto cíclico en el que el enlace descrito anteriormente está incorporado en la estructura cíclica. Ejemplos específicos del compuesto lineal que tiene el enlace descrito anteriormente incluyen amidas tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetiltioformamida, N,N-dimetil-N',N'-(p-dimetilamino)benzamida, N-etil-N-metil-8-quinolinacarboxiamida, N,N'-dimetilnicotinamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N-metilftalimida, N-fenilftalimida, N-acetil- ϵ -caprolactama, N-metil- ϵ -caprolactama, N,N,N',N'-tetrametilftalamida, 10-acetilfenoxazina, 3,7-bis(dietilamino)-10-benzoilfenotiazina, 10-acetilfenotiazina, 3,7-bis(dimetilamino)-10-benzoilfenotiazina, y N-etil-N-metil-8-quinolinacarboxiamida; y compuestos de urea lineales tales como N,N'-dimetilurea, N,N'-dietilurea, N,N'-dimetiletilurea, N,N,N',N'-tetrametilurea, N,N,N',N'-tetrametiltiourea, N,N-dimetil-N',N'-dietilurea y N-dimetil-N',N'-difetilurea. Entre estos se prefieren N,N-dimetilformamida, N,N-dimetiltioformamida, N,N,N',N'-tetrametilurea, N,N,N',N'-tetrametiltiourea, N,N'-dimetilnicotinamida, N,N-dimetil-N',N'-(p-dimetilamino)benzamida, 3,7-bis(dimetilamino)-10-benzoilfenotiazina y N-etil-N-metil-8-quinolinacarboxiamida.

Ejemplos del último, es decir, el compuesto cíclico en el que el enlace descrito anteriormente están incorporado en la estructura cíclica, incluyen compuestos de urea cíclicos y lactamas N-sustituídas. Ejemplos de compuestos de urea cíclicos incluyen 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, 1,3-dipropil-2-imidazolidinona, 1-metil-3-etil-2-imidazolidinona, 1-metil-3-(2-metoxietil)-2-imidazolidinona, 1,3-di(2-etoxietil)-2-imidazolidinona, 1,3-dimetiletientiourea, ácido N,N,N',N''-trimetilisocianúrico y ácido N,N',N''-trietilisocianúrico.

Ejemplos de lactamas N-sustituídas incluyen N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, N-fenilpirrolidona, N-metil- ϵ -caprolactama, N-etil- ϵ -caprolactama, N-acetil- ϵ -caprolactama, cafeína, 1-fenil-3-metilpirazolona, antipirina, N-metilaminoantipirina, N-fenilpirazolona, N,N'-difetil-indigo, criptopina, y tropinona.

Entre los compuestos cíclicos en los que el enlace descrito anteriormente está incorporado en la estructura cíclica, se prefieren N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, N-metil- ϵ -caprolactama, N-acetil- ϵ -caprolactama y ácido N,N',N''-trimetilisocianúrico.

Ejemplos de los compuestos que tienen un grupo de ácido sulfónico (ix) incluyen ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, y ácido antraquinonasulfónico.

Ejemplos de los compuestos que tienen un grupo éster de ácido sulfónico (x) incluyen ésteres de los compuestos que tienen un grupo de ácido sulfónico (ix) como el anterior y alcoholes.

Ejemplos de los compuestos que tiene un grupo de ácido fosfónico (xi) incluyen ácidos metilfosfónicos y ácido etilfosfónico.

- 5 Ejemplos de los compuestos que tienen un grupo éster de ácido fosfórico (xii) incluyen trialkil o triaril-fosfito representado por la fórmula general $(RO)_3P$, trialkil o triaril-fosfato representado por la fórmula general $(RO)_3P \rightarrow O$, trialkil o triaril-tiofosfito representado por la fórmula general $(RS)_3P$, y trialkil o triaril-tiofosfato representado por la fórmula general $(RO)_3P \rightarrow S$. En las fórmulas anteriores, R es un grupo alquilo tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo butilo, un grupo hexilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo ciclohexilo, un grupo nonilo, un grupo decilo, un grupo laurilo, un grupo tridecilo, y un grupo estearilo; un grupo fenilo; o un grupo fenilo sustituido que tiene el grupo alquilo descrito anteriormente.

Ejemplos de los compuestos que tienen un grupo amino (xiii) incluyen metilamina, etilamina y anilina.

- 15 Ejemplos de los compuestos que tiene un grupo imino (xiv) incluyen bencilidenoanilina, anisalanilina, 4-metoxibencilideno-4-n-butilanilina, 4-metoxibencilideno-4-acetoxianilina, bencilideno-etilamina, bencilidenazina, N-trimetilsililbencilidenoamina, N-trifenilsililbencilidenoamina, N-trimetilsilil-(1-fenilbencilideno)amina, N-butilidenobencenosulfenamida, N-isopropilidenobencenosulfenamida, N-bencilidenobencenosulfenamida, N-etilidenobencenosulfenamida, N-(α -fenilbencilideno)bencenosulfenamida, N-(α -metilbencilideno)bencenosulfenamida y N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida. Entre éstos se prefieren bencilidenoanilina, anisalanilina, 4-metoxibencilideno-4-n-butilanilina, 4-metoxibencilideno-4-acetoxianilina y N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida.

- 20 Ejemplos de los compuestos que tiene un grupo carbodiimido (xv) incluyen dimetilcarbodiimida, dietilcarbodiimida, dipropilcarbodiimida, dibutilcarbodiimida, dihexilcarbodiimida, N,N'-dicrolohexilcarbodiimida, dibencilcarbodiimida, N,N'-difenilcarbodiimida, metilpropilcarbodiimida, butilciclohexilcarbodiimida, etilbencilcarbodiimida, propilfenilcarbodiimida, y fenilbencilcarbodiimida. Entre estos, se prefieren N,N'-dicrolohexilcarbodiimida y N,N'-difenilcarbodiimida.

Ejemplos de los compuestos que tienen un grupo nitrilo (xvi) incluyen acetonitrilo, propionitrilo, benxonitrilo, fenilacetnitrilo, adiponitrilo, N,N-dimetilaminobenzonitrilo y N,N-dimetilaminofenilacetnitrilo.

Ejemplos de los compuestos que tienen un grupo piridilo (xvii) incluyen 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 4-benzoilpiridina, 2-acetilpiridina y metil-éster de ácido piridinocarboxílico.

- 30 Ejemplos de los compuestos que tiene un anillo de quinolina (xviii) incluyen metil-quinolina y ácido quinolinocarboxílico.

- 35 Ejemplos de los compuestos que tiene un grupo epoxi (xix) incluyen compuestos epoxi tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butadieno, óxido de buteno, óxido de ciclohexeno, óxido de vinilciclohexeno, óxido de estireno, alil-glicidil-éter, epiclorohidrina y epibromohidrina; polímeros hidrocarbonados epoxidados, tales como polibutadieno epoxidado; y aceite vegetal epoxidado tal como aceite de semilla de soja epoxidado y aceite de linaza epoxidado. Entre éstos, se prefieren óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butadieno y óxido de buteno.

Ejemplos de los compuestos que tienen un grupo tioepoxi (xx) incluyen compuestos tioepoxi que corresponden a los compuestos epoxi anteriormente mencionados en los que el átomo de oxígeno del compuesto está sustituido por un átomo de azufre.

- 40 Ejemplos de los compuestos que tienen un grupo isocianato (xxi) incluyen etil-isocianato, n-butil-isocianato, n-decil-isocianato, 2-(4-metilciclohexil)etil-isocianato, metil-isocianato, propil-isocianato, fenil-isocianato, bencil-isocianato, p-tolil-isocianato, n-pentil-isocianato, 2-hexil-isocianato, xilil-isocianato, difenil-éter-isocianato, trifenilmetano-triisocianato, benceno-1,2,4-triisocianato, naftaleno-1,3,7-triisocianato, m- o p-fenilenodiisocianato, difenilmetano-diisocianato, dianisidina-diisocianato, isiforno-diisocianato, tolileno-diisocianato, hexametileno-diisocianato, y pentametileno-diisocianato.

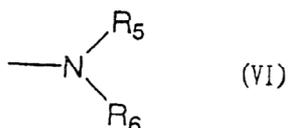
Ejemplos de los compuestos que tienen un grupo isotiocianato (xxii) incluyen compuestos isotiocianato que corresponden a los compuestos de isocianato anteriormente mencionados, en los que el átomo de oxígeno está sustituido por un átomo de azufre.

- 50 Las cianamidas (xxiii) tienen al menos un $>N-C \equiv N$ en su molécula. Ejemplos específicos de éstas incluyen dimetil-cianamida, dietil-cianamida, dipropil-cianamida, dibutil-cianamida, dihexil-cianamida, ciclohexil-cianamida, dibencil-cianamida, difenil-cianamida, metil-propil-cianamida, butilciclohexil-cianamida, etilbencil-cianamida, propilfenil-cianamida, y fenilbencil-cianamida. Entre estos, se prefieren ciclohexil-cianamida y difenil-cinamida.

Ejemplos de los derivados de aziridina (xxiv) incluyen óxido de tri(1-aziridinil)fosfina, óxido de tri(2-metil-1-ariridinil)fosfina, sulfuro de tri(2-etil-3-decil-1-aziridinil)fosfina, óxido de tri(2-fenil-1-aziridinil)fosfina, sulfuro de tri(2-

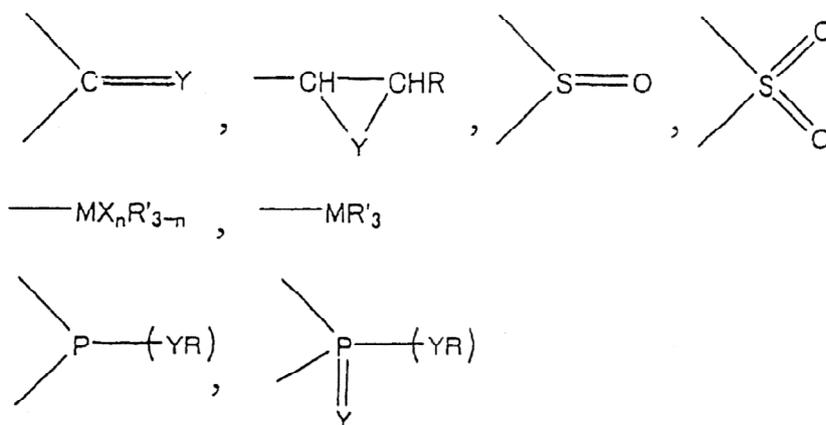
metil-3-ciclohexil-1-aziridinil)fosfina, 2,4,6-tri(aziridinil)1,3,5-triazina, 2,4,6-tri(2-metil-1-aziridinil)1,3,5-triazina, 2,4,6-tri(1-aziridinil)2,4,6-trifosfa-1,3,5-triazina, y 2,4,6-tri(2-metil-n-butil-aziridinil)2,4,6-trifosfa-1,3,5-triazina, Entre éstos, se prefieren el óxido de di(2-metil-1-aziridinil)fenilfosfina, el óxido de tri(2-metil-1-aziridinil)fenilfosfina y 2,4,6-tri(aziridinil)1,3,5-triazina.

- 5 Los compuestos diferentes a los compuestos anteriormente mencionados y que tienen un grupo amino terciario o un grupo imino sustituido (xxv) contienen al menos un grupo funcional específico que tiene una reactividad con un metal alcalino en la parte terminal del polímero obtenido mediante la polimerización aniónica anteriormente mencionada y al menos un grupo amino terciario o un grupo imino sustituido. Estos compuestos pueden reaccionar con el metal alcalino en la parte terminal del polímero, de manera que el grupo residual de los compuestos se une a la parte terminal del polímero. El grupo amino terciario es un grupo funcional representado por la fórmula general (VI) siguiente:



- 15 en la que R_5 y R_6 son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 22 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido, o un grupo arilalquilo. El grupo imino sustituido es un grupo funcional representado por la fórmula general $> \text{N-R}_5$, en la que R_5 es el mismo grupo que el descrito anteriormente.

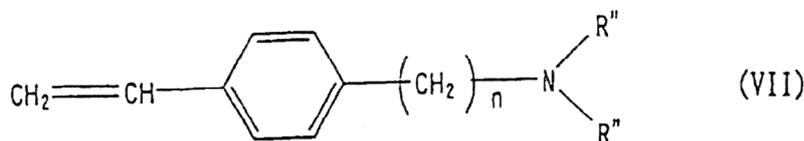
El grupo funcional específico que tiene una reactividad con un metal alcalino en la parte terminal del polímero es un grupo funcional representado por una cualquiera de las siguientes fórmulas generales:



- 20 en las que R es hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 22 átomos de carbono, un grupo arilo que tienen de 6 a 22 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido o un grupo arilalquilo, R' es hidrógeno, un grupo alquilo que tienen de 1 a 22 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 22 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6 a 22 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido, o un grupo arilalquilo o un grupo alcoxi, M es un átomo de silicio o un átomo de estaño, X es un átomo de halógeno, Y es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, y n es un número entero de 1 a 3. Entre éstos, se prefieren un grupo carbonilo, un grupo tiocarbonilo, grupos éster, grupos tioéster, un grupo formilo, un grupo tioformilo, un grupo epoxi, un grupo tioepoxi, un grupo sulfinilo, un grupo sulfonilo, un grupo fosfito, un grupo tiofosfito, un grupo fosfato, y un grupo tiofosfato.

- 30 Ejemplos específicos de los compuestos anteriores incluyen 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dibutilamino)benzofenona, 4-dimetilaminobenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)tiobenzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)tiobenzofenona, 4,4'-bis(dibutilamino)tiobenzofenona, 4-dimetilaminotiobenzofenona, p-dimetilaminobenzalacetofenona, 1,3-bis(4'-dimetilaminobenzal)acetona, lactona verde malaquita, lactona violeta cristal, 3-dietilamino-6-metilfluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-anisfluorano, tropinona, criptopina, higrina, hidrastina, lobelanina, tetraglicidil-metaxilenodiamina, tetraglicidil-1,3-bisminometilciclohexano, 35 tetraglicidilaminodifenilmetano, triglicidil-1,3-p-aminofenol, triglicidil-m-aminofenol, diglicidilaniilina,

diglicidilortotoluidina, 2-metilaminopropanosulfona, 2-dietilaminobutanosulfona, trietoxi-(4-dimetilaminobutil)silano, acrilato de dimetilaminoetil, acrilato de dietilaminoetil y acrilato de dioctilaminoetil. Además, se pueden usar preferiblemente los compuestos representados por la fórmula general (VII) siguiente.



5 en la que R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilo, o un grupo arilo sustituido, y n es un número entero de 0 a 6. Ejemplos de dicho compuesto incluyen m- ó p-(2-dimetilaminoetil)estireno, m- ó p-(2-dietilaminoetil)estireno, dibutilaminoetilestireno, dioctilaminoetilestireno, di(2-etilhexil)aminoetil-estireno, y dioctadecilaminoetilestireno.

10 Como el compuesto que tiene un grupo amino terciario de (xxv) como el descrito anteriormente, se prefieren los siguientes compuestos: 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)tiobenzofenona, p-dimetilaminobenzalacetofenona, 1,3-bis(4'-dimetilaminobenzal)acetona, p-(2-dimetilaminoetil)estireno, m-(2-dimetilaminoetil)estireno, p-(2-dietilaminoetil)estireno y m-(2-dietilaminoetil)estireno.

15 Como los compuestos de silicio (xxvi), se prefieren compuestos que tienen un grupo funcional orgánico hidrolizable diferentes al halógeno. Ejemplos de dichos compuestos incluyen tetraoxisilano, trimetoximonoclorosilano, trietoximonoclorosilano, trietoximonobromosilano, dietoximonocloromonometilsilano, trietoximonometilsilano, trimetoximonometilsilano, dietoxidimetilsilano, dimetoxidimetilsilano, metiltriacetoxisilano, clorometiltrietoxisilano, 3-cloropropiltrietoxisilano, cloruro de 3-trietoxisililpropilo, β-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, γ-glicidoxipropiltrietoxisilano, γ-glicidoxipropilmetildietoxisilano, γ-glicidoxipropiltrietoxisilano, 3-yodopropiltrietoxisilano y 3-isocianatopropiltrietoxisilano. Entre éstos se prefieren compuestos de trialcóxido silano
20 tales como trietoximonoclorosilano, trimetoximonoclorosilano, trietoximonobromosilano, γ-glicidoxipropiltrietoxisilano, γ-glicidoxipropiltrietoxisilano, 3-yodopropiltrietoxisilano, 3-isocianatopropiltrietoxisilano y cloruro de 3-trietoxisililpropilo.

25 Ejemplos de los compuestos de estaño (xxvii) incluyen tetracloruro de estaño, tricloruro de monobutylestaño, tetrametóxido de estaño, cloruro de trimetylestaño, cloruro de tributylestaño, cloruro de triocylestaño, bromuro de tributylestaño, bromuro de dibutylestaño, bromuro de dioctylestaño, fenil-tributil-estaño, metóxido de tributylestaño, bencil-tributil-estaño, difenil-dibutil-estaño, dimetóxido de dibutylestaño, dibencil-dibutil-estaño, fenóxido de tributylestaño, difenóxido de dibutylestaño, cloruro de triciclohexilestaño, dicloruro de diciohexilestaño y cloruro de tridecilestaño.

30 Como se describió anteriormente, entre los grupos funcionales que incluyen el heteroátomo contenido en la resina termoplástica (B), se prefieren un grupo hidroxilo, un grupo trialcóxido sililo y un grupo carbonilo. Con el fin de introducir dichos grupo funcional, es preferible usar al menos uno de los grupos seleccionados del grupo que consiste en los compuestos que tienen un grupo epoxi (xix), compuestos de trialcóxido silano de los compuestos de silicio (xxvi) y dióxido de carbono como el agente de tratamiento de acabado. Un tratamiento con dicho agente de tratamiento de acabado puede proporcionar un polímero que contiene un grupo funcional deseado que tiene un heteroátomo en su
35 parte terminal molecular.

El agente de tratamiento de acabado se usa generalmente en una relación de 0,5 a 2 moles, preferiblemente de 0,7 a 1,5 moles, y más preferiblemente de 0,9 a 1,3 moles, con respecto a un mol del metal alcalino situado en la parte terminal del polímero.

40 De este modo, empleando el método 3) anteriormente mencionado se puede obtener la resina termoplástica (B) que tiene el grupo funcional que incluye el heteroátomo y su parte terminal y que tiene el enlace doble carbono-carbono. Con el fin de presentar le efecto de compatibilidad descrito anteriormente, la resina termoplástica (B) contiene preferiblemente al menos 0,15 grupos funcionales por molécula de la resina termoplástica (B), más preferiblemente al menos 0,3 grupos funcionales e incluso más preferiblemente 0,5 grupos funcionales. Durante la reacción descrita anteriormente, se puede producir una reacción de acoplamiento entre las moléculas de polímero, dependiendo de
45 condiciones tales como el tipo de agente de tratamiento de acabado, la estructura del polímero, el disolvente utilizado para la polimerización, la temperatura de reacción y el aparato de reacción. En este caso, el grupo funcional connteido en el agente de tratamiento de acabado se introduce en la cadena principal de la molécula de polímero.

El método 4) de polimerización de monómeros que puede formar el enlace doble carbono-carbono en una molécula para proporcionar un polímero y enlazar un monómero que tiene el grupo funcional (o un monómero que puede

formar dicho grupo funcional) al polímero mediante una reacción, resulta útil, por ejemplo, como un método para producir la resina termoplástica (B) que tiene un grupo polar que contiene boro <7>.

Por ejemplo, se prepara previamente una resina termoplástica que tiene un enlace doble carbono-carbono, y se hace reaccionar con un complejo de borano y un dialquil-éster de ácido bórico en una atmósfera de nitrógeno de manera que se obtiene una resina termoplástica que tiene un grupo dialquil-éster de ácido bórico. Luego, se hace reaccionar con dicha resina agua o un alcohol, si es necesario, de manera que el grupo funcional que contiene boro se introduzca en el doble enlace carbono-carbono de la resina termoplástica mediante una reacción de adición. De este modo, se puede obtener la resina termoplástica (B) que tiene el grupo polar que contiene boro. En este método de producción, si se usa una resina termoplástica que tiene un enlace doble en su parte terminal como material de partida, se puede obtener una resina termoplástica que tiene un grupo polar que contiene boro. Si se usa una resina termoplástica que tiene un enlace doble en su cadena lateral o su cadena principal como material de partida, se puede obtener una resina termoplástica que tiene un grupo polar que contiene boro en su cadena lateral.

Ejemplos preferidos del complejo de borano usado para la reacción anterior incluyen complejo de borano-tetrahidrofurano, complejo de borano-dimetilsulfuro, complejo de borano-piridina, complejo de borano-trimetilamina, y complejo de borano-trietilamina. Entre éstos, son más preferidos el complejo de borano-trimetilamina y el complejo de borano-trietilamina. La cantidad del complejo de borano que se va a emplear es preferiblemente 1/3 moles a 10 moles con respecto a un mol del enlace doble carbono-carbono de la resina termoplástica.

Ejemplos preferidos del dialquil-éster de ácido bórico incluyen alquil-ésteres inferiores de ácido bórico tales como trimetil-borato, trietil-borato, tripropil-borato, y tributil-borato. La cantidad de dialquil-éster de ácido bórico que se va a usar es preferiblemente de 1 mol a 100 moles con respecto a un mol del enlace doble carbono-carbono de la resina termoplástica. Si no es necesario usar un disolvente, pero si se usa un disolvente, se prefiere un disolvente hidrocarbonado saturado tal como hexano, heptano, octano, decano, dodecano, ciclohexano, etilciclohexano, y decalín.

La temperatura de reacción está comprendida generalmente en el intervalo de 25 a 300°C, preferiblemente de 100 a 250°C, y la reacción se realiza a una temperatura comprendida en este intervalo durante 1 min. a 10 horas, preferiblemente 5 minutos a 5 horas.

El grupo dialquil-éster de ácido bórico introducido en la resina termoplástica mediante la reacción anteriormente descrita se puede transformar en un grupo de ácido bórico por hidrólisis mediante un método utilizado generalmente en la técnica. De manera alternativa, el grupo dialquil-éster de ácido bórico se puede transformar en un grupo éster de ácido bórico deseado por transesterificación con un alcohol mediante un método regular. Además, el grupo dialquil-éster de ácido bórico se puede transformar en un grupo anhídrido bórico por calentamiento para deshidratación, o se puede transformar en un grupo boronato haciéndolo reaccionar con un hidróxido de metal o un alcoholato de metal mediante un método regular.

La transformación del grupo funcional que contiene boro como se describió anteriormente se realiza en general, usando un disolvente orgánico tal como tolueno, xileno, acetona y acetato de etilo. Ejemplos del alcohol incluyen alcoholes monohidroxilados tales como metanol, etanol, y butanol, alcoholes polihidroxilados tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, neopentilglicol, glicerina, trimetiloletano, pentaeritritol, y dipentaeritritol. Ejemplos del hidróxido de metal incluyen hidróxidos de metales alcalinos tales como sodio y potasio. Ejemplos del alcoholato de metal incluyen alcoholato de metal formado a partir de un metal y el alcohol anteriormente mencionado. Estas sustancias no están limitadas a las enumeradas anteriormente. Sus cantidades son generalmente de 1 a 100 moles con respecto a un mol de grupo dialquil-éster de ácido bórico.

De este modo, se puede obtener la resina termoplástica (B) que tiene el grupo polar que contiene boro como el grupo funcional que incluye el heteroátomo. No existe limitación con respecto al contenido del grupo polar que contiene boro en la resina termoplástica (B) que tiene un grupo polar que contiene boro como el grupo funcional que incluye el heteroátomo, pero es preferiblemente 0,0001 a 1 meq/g (miliequivalente/g) en particular, preferiblemente 0,001 a 0,1 meq/g.

La resina termoplástica (B) que tiene el doble enlace carbono-carbono como el grupo funcional que incluye el heteroátomo en su molécula se forma mediante una cualquiera de las reacciones descritas anteriormente. Por ejemplo, la resina termoplástica (B) se puede obtener mediante el procedimiento de añadir una mezcla de reacción de polimerización gota a gota en un disolvente pobre tal como metanol, lo que origina la precipitación, y luego calentar o secar el precipitado recuperado bajo presión reducida. De manera alternativa, se puede obtener la resina termoplástica (B) mediante el procedimiento de añadir una mezcla de reacción de polimerización en agua hirviendo gota a gota para formar una mezcla azeotrópica para retirar el disolvente, y luego calentar o secar el residuo resultante bajo presión reducida. Los dobles enlaces presentes después de la polimerización pueden estar parcialmente reducidos con hidrógeno dentro de un intervalo que no interfiera con los efectos de la composición de resina de la presente invención.

El peso molecular de la resina termoplástica (B) es de 1000 a 500000, más preferiblemente de 10000 a 250000, incluso más preferiblemente de 40000 a 200000. Cuando el peso molecular de la resina termoplástica (B) es inferior

a 1000, su capacidad de dispersión en la resina de poli(alcohol vinílico) (A) puede estar reducida, de manera que se pueden deteriorar la transparencia, las propiedades de barrera frente a los gases y la función de captura de oxígeno. Cuando el peso molecular de la resina termoplástica (B) sobrepasa los 500000, además de los problemas anteriormente mencionados, se puede deteriorar la capacidad de procesamiento de la composición de resina.

5 La resina termoplástica (B) puede ser una única resina o una mezcla de una pluralidad de resinas.

En las primera y segunda composiciones de resina de la presente invención, es preferible que la diferencia en el índice de refracción entre la resina termoplástica (B) y la resina de poli(alcohol vinílico) (A) sea de 0,01 o inferior. Cuando la diferencia en el índice de refracción entre la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y la resina termoplástica (B) sobrepasa el valor de 0,01, se puede deteriorar la transparencia de la composición de resina obtenida. La diferencia en el índice de refracción es más preferiblemente de 0,007 o inferior, o incluso más preferiblemente de 0,005 o inferior. Cuando la resina de poli(alcohol vinílico) (A) incluye dos o más resinas de poli(alcohol vinílico) (por ejemplo, dos tipos diferentes de EVOH), el valor medio de los índices de refracción se calcula en base a los índices de refracción y a la relación en peso de la mezcla de las dos o más resinas de poli(alcohol vinílico), y este valor medio se determina como en índice de refracción de la mezcla.

15 La resina termoplástica (B) puede contener un antioxidante. Como antioxidante, por ejemplo, se pueden usar los siguientes compuestos: 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 2,6-di-terc-butil-p-cresol, 4,4'-tiobis(6-terc-butilfenol), 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), octadecil-3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidrofenil)propionato, 4,4'-tiobis(6-terc-butilfenol), 2-terc-butil-6-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenilacrilato, pentaeritritoltetraquis(3-lauriltiopropionato) y compuestos similares.

20 La cantidad del antioxidante que se va a añadir se determina como apropiada, teniendo en cuenta los tipos y el contenido de la composición de resina, y el uso y las condiciones de almacenamiento de la composición de resina, y factores similares. En general, la cantidad del antioxidante contenido en la resina termoplástica (B) es preferiblemente de 0,01 a 1% en peso, más preferiblemente de 0,02 a 0,5% en peso, basado en el peso total de la resina termoplástica (B) y del antioxidante. Si se añade una gran cantidad de antioxidante, se bloquea la reacción de la resina termoplástica (B) y el oxígeno, de manera que las propiedades de barrera frente al oxígeno y la función de captura de oxígeno pueden no ser suficientes. Por otra parte, si la cantidad de antioxidante es demasiado pequeña, la reacción con el oxígeno prosigue durante el almacenamiento o el amasado de la masa fundida de la resina termoplástica (B), de manera que puede disminuir la función de captura de oxígeno antes de que la composición de resina de la presente invención sea realmente usada.

30 Por ejemplo, en el caso en el que la resina termoplástica (B) se almacene a una temperatura comparativamente baja o bajo una atmósfera de gas inactivo, o la composición de resina se produzca mediante el amasado de la masa fundida en un estado sellado con nitrógeno, la cantidad de antioxidante puede ser pequeña. En el caso en el que se añada un catalizador de oxidación al mezclar la masa fundida para facilitar la oxidación, incluso aunque la resina termoplástica (B) contenga una cierta cantidad de antioxidante, se puede obtener una composición de resina que tenga una buena función de captura de oxígeno.

35

Sal de metal de transición (C)

La segunda composición de resina y la cuarta composición de resina de la presente invención deben contener una sal de metal de transición (C). Es preferible que la primera composición de resina y la tercera composición de resina de la presente invención contengan una sal de metal de transición (C). La sal de metal de transición (C) tiene el efecto de mejorar la función de captura de oxígeno de la composición de resina facilitando la reacción de oxidación de la resina termoplástica (B). Por ejemplo, la sal de metal de transición (C) facilita una reacción de la resina termoplástica (B) y el oxígeno presente dentro del material de envase obtenido a partir de la composición de resina de la presente invención así como una reacción de la resina termoplástica (B) y el oxígeno que pasa a través del material de envase, de manera que se pueden mejorar las propiedades de barrera frente al oxígeno y la función de captura de oxígeno del material de envase.

45

En la segunda composición de resina de la presente invención, la sal de metal de transición (C) está contenida en una cantidad de 1 a 5000 ppm en términos del elemento metálico. En otras palabras, la sal de metal de transición (C) está contenida en una relación de 1 a 5000 partes en peso en términos del elemento metálico con respecto a la cantidad total de la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y de la resina termoplástica (B) de 1.000.000 en peso. Más preferiblemente, la sal de metal de transición (C) está contenida en el intervalo de 5 a 1000 ppm, incluso más preferiblemente de 10 a 500 ppm. Si el contenido de la sal de metal de transición (C) es inferior a 1 ppm, el efecto de la adición no es suficiente. Por otra parte, si el contenido de la sal de metal de transición (C) es superior a 5000 ppm, se puede degradar la estabilidad térmica de la composición de resina de la presente invención y se pueden generar importantes cantidades de gases descompuestos, geles o agregados. Si la sal de metal de transición (C) está contenida en la primera composición de resina, es preferible que dicha sal de metal de transición (C) esté contenida en la misma relación que para la segunda composición de resina.

50

55

En la cuarta composición de resina de la presente invención, la sal de metal de transición (C) está contenida en una cantidad de 1 a 50000 ppm en términos del elemento metálico basado en el peso de la resina termoplástica (B). Más

preferiblemente, la sal de metal de transición (C) está contenida en una relación de 5 a 10000 ppm, incluso más preferiblemente de 10 a 5000 ppm. Si el contenido de la sal de metal de transición (C) es inferior a 1 ppm, el efecto de la adición resulta insuficiente. Por otra parte, si el contenido de la sal de metal de transición (C) es superior a 50000 ppm, se puede degradar la estabilidad térmica de la composición de resina de la presente invención, y se generan importantes cantidades de gas descompuesto, geles o agregados. Si la sal de metal de transición (C) está contenida en la tercera composición de resina de la presente invención, es preferible que dicha sal de metal de transición (C) esté contenida en la misma relación que para la cuarta composición de resina.

Ejemplos del metal de transición contenido en la sal de metal de transición (C) incluye, pero sin limitarse a los mismos, hierro, níquel, cobre, manganeso, cobalto, rodio, titanio, cromo, vanadio, y rutenio. Entre estos metales se prefieren el hierro, níquel, cobre, manganeso, y cobalto, siendo los más preferidos el manganeso y el cobalto, y siendo el cobalto incluso el más preferido.

Ejemplos de los contraiones del metal contenido en la sal de metal de transición (C) incluyen aniones derivados de ácidos o cloruros orgánicos. Ejemplos de los ácidos orgánicos incluyen, pero sin limitarse a los mismos, ácido acético, ácido esteárico, acetilacetona, ácido dimetilditiocarbámico, ácido palmítico, ácido 2-etilhexanoico, ácido neodecanoico, ácido linoleico, ácido tánico, ácido oleico, ácido de resina, ácido cáprico y ácido nafténico. Sales especialmente preferidas son 2-etilhexanoato de cobalto, neodecanoato de cobalto y estearato de cobalto. La sal de metal puede ser un denominado ionómero que tiene un contraión polímero.

Composición de resina

La primera composición de resina y la segunda composición de resina de la presente invención contienen de 70 a 99,9% en peso de resina de poli(alcohol vinílico) (A) y de 0,1 a 30% en peso de la resina termoplástica (B) diferente a la resina de poli(alcohol vinílico) (A). Si el contenido de la resina de poli(alcohol vinílico) (A) es inferior a 70% en peso, el artículo moldeado tal como un recipiente multiestratificado formado con dicha composición de resina, tiene una pobre transparencia y pobres propiedades de barrera de gas frente al oxígeno, dióxido de carbono o gases similares. Por otra parte, si el contenido es superior a 99,9% en peso, el contenido de la resina termoplástica (B) es pequeño, de manera que se degradan las propiedades de barrera frente al oxígeno y la función de captura de oxígeno. Contenidos preferidos son 80 a 99% en peso para la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y de 1 a 20% en peso para la resina termoplástica (B), y más preferiblemente de 85 a 98,5% en peso para la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y de 1,5 a 15% en peso para la resina termoplástica (B).

El ritmo de absorción de oxígeno de la primera composición de resina de la presente invención debe ser de 0,001 ml/m² por día o superior, preferiblemente 0,01 ml/m² por día o superior, y más preferiblemente 0,05 ml/m² por día o superior. Cuando el ritmo de absorción de oxígeno es inferior a 0,001 ml/m² por día o superior, las propiedades de barrera frente al oxígeno y el efecto de captura de oxígeno de un artículo moldeado formado de la composición de resina resultante pueden ser insuficientes. Es preferible que la segunda composición de resina de la presente invención tenga un ritmo de absorción de oxígeno de los valores descritos anteriormente o superiores.

El ritmo de absorción de oxígeno de la tercera composición de resina de la presente invención debe ser de 0,1 ml/m² por día o superior, preferiblemente 0,5 ml/m² por día o superior, y más preferiblemente 1 ml/m² por día o superior, e incluso más preferiblemente 10 ml/m² por día o superior. Es preferible que la cuarta composición de resina de la presente invención tenga un ritmo de absorción de oxígeno de los valores descritos anteriormente o superiores. El ritmo de absorción de oxígeno es el volumen de oxígeno absorbido por una película de la composición de resina por unidad de superficie específica en un periodo de tiempo de unidad, cuando dicha película se deja expuesta al aire con un volumen determinado. En los ejemplos siguientes se describirán un método específico para medir dicho ritmo.

Las composiciones de resina primera y segunda de la presente invención pueden contener una resina termoplástica (D) además de la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y la resina termoplástica (B) con tal de que no perjudique los efectos de la presente invención. Las composiciones de resina tercera y cuarta de la presente invención pueden contener también una resina termoplástica (D) además de la resina termoplástica (B) con tal de que no perjudique los efectos de la presente invención. Ejemplos de la resina termoplástica (D) incluyen, pero sin limitarse a los mismos, los siguientes compuestos: poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, copolímero de etileno-propileno, un copolímero que incluye etileno o propileno, poli-4-metil-1-penteno y poli-1-buteno; poliésteres tales como polietileno-tereftalato, polibutileno-tereftalato y polietileno-naftalato; poliamidas tales como poli-ε-caprolactama, polihexametileno-adipamida y polimetaxileno-adipamida; poli(cloruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo), poli estireno, poliacrilonitrilo, policarbonato y poliacrilato.

En la composición de resina de la presente invención, se pueden añadir diversos aditivos dentro de un intervalo que no interfiera con la función y los efectos de la presente invención. Ejemplos de dichos aditivos incluyen un antioxidante, un plastificante, un estabilizante térmico, un absorbedor de radiación ultravioleta, un agente antiestático, un lubricante, un colorante, una carga, un desecante, u otros compuesto polímeros.

Entre los aditivos anteriores, se pueden usar preferiblemente como el estabilizante térmico (estabilizante de la masa fundida), una o más sustancias seleccionadas de compuestos de hidrotalcita y sales de metales de ácidos

carboxílicos alifáticos superiores. Estos compuestos pueden evitar la generación de geles u ojos de pescado durante la producción de la composición de resina, y puede mejorar adicionalmente la estabilidad en una operación de larga duración. Es preferible que estos compuestos estén contenidos en una cantidad de 0,01 a 1 % en peso con respecto a la composición de resina total.

- 5 Como las sales metálicas de ácidos carboxílicos alifáticos superiores, se usan sales metálicas de ácidos grasos superiores que tienen de 8 a 22 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos grasos superiores que tienen de 8 a 22 átomos de carbono incluyen ácido láurico, ácido esteárico, y ácido mirístico. Ejemplos de los metales de las sales metálicas incluyen sodio, potasio, manganeso, calcio, zinc, bario y aluminio. Entre éstos, se prefieren los metales alcalinotérreos tales como magnesio, calcio y bario. Entre dichas sales metálicas de ácidos carboxílicos alifáticos superiores, se prefieren estearato cálcico y estearato magnésico.

10 Un caudal de la masa fundida preferido (MFR) (210°C, carga de 2160 g, según JIS K7210) de la composición de resina de la presente invención es de 0,1 a 100 g/10 min., más preferiblemente de 0,5 a 50 g/10 min., e incluso más preferiblemente de 1 a 30 g/10 min. Cuando el caudal de la masa fundida de la composición de resina de la presente invención no está dentro del intervalo anterior, la capacidad de procesamiento en el moldeo de la masa fundida puede resultar pobre en muchos casos.

15 Es preferible que, en las composiciones de resina primera y segunda de la presente invención, las partículas de la resina termoplástica (B) estén dispersas en la matriz que contiene la resina de poli(alcohol vinílico) (A). Un artículo moldeado hecho de dicha composición de resina tienen buenas transparencia, propiedades de barrera frente a los gases y función de captura de oxígeno. En este caso, es preferible que el tamaño medio de partículas de la resina termoplástica (B) sea de 10 µm o inferior. Cuando el tamaño medio de partículas es superior a 10 µm, la superficie de la interfaz entre la resina termoplástica (B) y la matriz hecha de la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y compuestos similares llega a ser pequeña, de manera que se pueden degradar las propiedades de barrera frente al gas oxígeno y la función de captura de oxígeno. El tamaño medio de partículas de las partículas de la resina termoplástica (B) es preferiblemente de 5 µm o inferior, más preferiblemente de 2 µm o inferior.

25 Tratamiento de la composición de resina

El método para mezclar los componentes de la composición de resina de la presente invención no se limita a un método particular. Los componentes se pueden mezclar en cualquier orden. Por ejemplo, cuando se mezclan la resina de poli(alcohol vinílico) (A), la resina termoplástica (B) y la sal de metal de transición (C), éstos se pueden mezclar simultáneamente. De manera alternativa, se pueden mezclar la resina termoplástica (B) y la sal de metal de transición (C), y luego se puede mezclar dicha mezcla con la resina de poli(alcohol vinílico) (A). Además, se pueden mezclar la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y la sal de metal de transición (C), y luego se puede mezclar dicha mezcla con la resina termoplástica (B). De manera alternativa, se pueden mezclar la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y la resina termoplástica (B), y luego dicha mezcla se pueden mezclar con la sal de metal de transición (C). Además, la mezcla obtenida mezclando la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y la resina termoplástica (B) se puede mezclar con la mezcla obtenida mezclando la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y la sal de metal de transición (C).

40 Como un método específico de mezclamiento, se prefiere el amasado de la masa fundida debido a que simplifica el procedimiento y los costes. En este caso, resulta preferible usar un aparato con una alta capacidad de amasado para permitir que los componentes se dispersen fina y uniformemente, debido a que esto puede proporcionar un buen rendimiento de absorción de oxígeno y una buena transparencia, y puede evitar que se formen o mezclen geles y agregados.

45 Como aparato que tiene un elevado grado de amasado se pueden usar amasadores continuos tales como un mezclador intensivo continuo y un extrusor de tornillos gemelos tipo amasador (co-rotación o contra-rotación), un rodillo de mezclamiento, un Ko-amasador; amasadores en tandas tales como un mezclador de alta velocidad, mezclador Banbury, y un mezclador intensivo, o un amasador por presión; un aparato que usa un disco giratorio que tiene un mecanismo de trituración tal como un molino de piedra, por ejemplo, el extrusor de masado KCK de KCK Co, Ltd. Un extrusor de un único tornillo provisto de una sección de amasado (por ejemplo, Dulmage y CTM); y un amasador sencillo tal como un mezclador de cinta y un mezclador Brabender. Entre los anteriormente, se prefieren los amasadores continuos. Ejemplos de mezcladores intensivos continuos disponibles incluyen FCM de Farrel Corp., CIM de The Japan Steel Works, Ltd., y KCM, LCM y ACM de Kobe Steel, Ltd. Es preferible usar un aparato equipado con un extrusor de un único tornillo por debajo de dicho amasador para realizar el amasado y la formación de nódulos por extrusión simultáneamente. Se pueden usar también, como un extrusor de amasado de tornillos gemelos equipado con un disco de amasado o un rotor de amasado, por ejemplo, TEX de Japan Steel Works, Ltd., ZSK de Werner & Pfleiderer Corp., TEM de Toshiba Machina Co., Ltd., y PCM de Ikegai Tekko Co, Ltd.

55 En estos amasadores continuos, la forma del rotor o disco desempeña una función clave. En particular, la separación entre la cámara de mezclamiento y la ranura del rotor o la ranura del disco (holgura delantera) es importante. Si es demasiado estrecha o demasiado ancha no consigue proporcionar una mezcla con una buena capacidad de dispersión. La holgura óptima de ranura está comprendida en el intervalo de 1 a 5 mm.

La velocidad de rotación del rotor del amasador es generalmente de 100 a 1200 rpm, preferiblemente de 150 a 1000 rpm, y más preferiblemente de 200 a 800 rpm. El diámetro interior (D) de la cámara del amasador es, por ejemplo, 30 mm o superior, preferiblemente comprendido en el intervalo de 50 a 400 mm. La relación (L/D) de la longitud (L) al diámetro (D) de la cámara del amasador es preferiblemente de 4 a 30. Se puede usar un amasador sencillo, o se pueden acoplar para su uso dos o más amasadores.

La temperatura de amasado está comprendida generalmente en el intervalo de 50 a 300°C. Resulta preferible realizar la extrusión a temperaturas bajas con el puerto de la tolva sellado con nitrógeno para evitar la oxidación de la resina termoplástica (B). Un periodo de amasado más prolongado proporciona mejores resultados. Sin embargo, para evitar la oxidación de la resina termoplástica (B) y conseguir una eficiencia de producción, el tiempo de amasado es generalmente de 10 a 600 segundos, preferiblemente de 15 a 200 segundos, incluso más preferiblemente de 15 a 150 segundos.

La composición de resina de la presente invención se puede moldear en diversos artículos moldeados tales como películas, recipientes u otros materiales de envasado usando diversos métodos de moldeo apropiados. En este caso, la composición de resina de la presente invención se puede someter a moldeo después de ser conformada en nódulos, o los componentes de la composición de resina pueden ser sometidos directamente a moldeo después de ser mezclados en seco.

En relación a los métodos de moldeo y los artículos moldeados, por ejemplo, la composición de resina de la presente invención se puede moldear en películas, láminas, conductos y formas similares mediante moldeo por extrusión de la masa fundida, en recipientes mediante moldeo por inyección y en recipientes huecos similares a botellas mediante moldeo por soplado. El moldeo por soplado que es preferible emplear, incluye moldeo por extrusión y soplado en el que se conforma un parison mediante moldeo por extrusión y se sopla para obtener un artículo moldeado, y moldeo por inyección y soplado, en el que se conforma una preforma mediante moldeo por inyección y se sopla para obtener un artículo moldeado.

Estructura multiestratificada y recipiente multiestratificado

En la presente invención, el artículo moldeado producido mediante los métodos de moldeo descritos anteriormente puede estar compuesto de una única capa, pero es preferible que dicho artículo moldeado esté en forma de una estructura multiestratificada obtenida estratificando una capa de la composición de resina de la presente invención y otras capas, con el fin de proporcionar características tales como propiedades mecánicas, propiedades de barrera frente al vapor de agua, y propiedades de barrera frente al oxígeno adicionales.

Ejemplos de una estructura en capas de la estructura multiestratificada incluye x/y, x/y/x, x/z/y, x/z/y/z/x, x/y/x/y/x y x/z/y/z/x/z/y/z/x, en las que x representa una capa hecha de una resina diferente de la composición de resina de la presente invención, y representa la capa de composición de resina de la presente invención, y z representa una capa de resina adherente, pero la estructura no se limita a estas estructuras. En el caso de que se proporcione una pluralidad de capas x, dichas capas pueden estar hechas del mismo tipo de resina o de diferentes tipos de resinas. Se puede conformar adicionalmente una capa de resina recuperada hecha de trozos generados por los recortes durante el moldeo, o dicha resina recuperada se puede mezclar en una capa hecha de otra resina. El espesor de las capas de la estructura multiestratificada no se limita a un espesor particular. Sin embargo, la relación del espesor de la capa y al espesor total de todas las capas es preferiblemente de 2 a 20%, desde el punto de vista de la capacidad de moldeo, el coste o parámetros similares.

Se prefiere una resina termoplástica como la resina usada para la capa x desde debido a su capacidad de procesamiento o propiedades similares. Ejemplos de dicha resina termoplástica incluyen, pero sin limitarse a las mismas, las siguientes resinas: poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, copolímero de etileno-propileno, un copolímero que incluye etileno o propileno, poli-4-metil-1-penteno y poli-1-buteno; poliésteres tales como polietileno-tereftalato, polibutileno-tereftalato, y polietileno-naftalato; poliamidas tales como poli ϵ -caprolactama, polihexametileno-adipamida y polimetaxilileno-adipamida; poli(cloruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliacrilonitrilo, policarbonato y poliacrilato. Dicha capa de resina termoplástica puede ser una capa no orientada o una capa sometida a una extracción o rotación uniaxial o biaxial.

Entre estas resinas termoplásticas, se prefieren las poliolefinas debido a sus excelentes resistencia a la humedad, propiedades mecánicas, economía, propiedades de sellado por calor y propiedades similares. Se prefieren los poliésteres debido a las excelentes propiedades mecánicas, resistencia al calor o propiedades similares.

Por otra parte, no existe limitación con respecto a la resina adhesiva usada para la capa z, y se pueden usar cualquier resina adhesiva, con tal de que puedan unir las capas entre sí. Sin embargo, se usan preferiblemente compuestos adhesivos de curado de un componente o de dos componentes de poliuretano o poliéster, y una resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico. La resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico es un polímero o copolímero de olefina que contiene un ácido carboxílico insaturado o uno de sus anhídridos (por ejemplo, anhídrido maleico) como componente copolímero; o un copolímero de injerto obtenido injertando un ácido carboxílico insaturado o uno de sus anhídridos en un polímero o copolímero de olefina.

Entre éstos, se prefiere una resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico. En particular, cuando la capa x es una resina de poliolefina, la adherencia con la capa y es buena. Ejemplos de dicha resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico incluyen una resina obtenida por la modificación de ácido carboxílico de polietileno (polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), o polietileno de muy baja densidad (VLDPE)), polipropileno, y copolímero de polipropileno, un copolímero de etileno-acetato de vinilo y copolímeros de etileno-(meta)acrilato (por ejemplo, metil-acrilato o etil-acrilato).

Ejemplos del método para producir la estructura multiestratificada incluyen peso sin limitarse a los mismos, estratificación por extrusión, estratificación por secado, moldeo por coinyección y moldeo por coextrusión. Ejemplos del moldeo por coextrusión incluyen estratificación por coextrusión, moldeo de láminas por coextrusión, procedimiento de insuflación y coextrusión y moldeo coextrusión y soplado.

La lámina, película, parisón o forma similar de la estructura multiestratificada obtenida de este modo se puede volver a calentar adicionalmente a una temperatura por debajo del punto de fusión de la resina contenida y estirar uniaxial o biaxialmente por termoconformado tal como conformado por extracción, rodamiento, extracción pantográfica, extracción por insuflación o moldeo por soplado, de manera que se pueden obtener productos moldeados y estirados.

Puesto que la transparencia de la composición de resina de la presente invención es buena, resulta preferible que las capas de las otras resinas que van a ser estratificadas tengan una buena transparencia con el fin de proporcionar un recipiente de envasado que permita ver claramente su contenido. En función de estos aspectos, es preferible que la opacidad de la estructura multiestratificada que tiene la capa de la composición de resina de la presente invención sea 10% o inferior, más preferiblemente 5% o inferior o incluso más preferiblemente 3% o inferior.

Los artículos moldeados usando la estructura multiestratificada se pueden usar en diversas aplicaciones. En particular, cuando se usa la estructura multiestratificada como recipientes multiestratificados, las ventajas proporcionadas por dicha estructura multiestratificada son significativamente notables. Además, se prefieren capas que tengan muy buenas propiedades de barrera frente al vapor de agua proporcionadas en ambos lados o en el lado altamente húmedo de la capa de composición de resina de la presente invención, ya que el periodo de retención de la función de captura de oxígeno es particularmente prolongado, y como consecuencia, se pueden conservar las propiedades de barrera frente a los gases muy altas durante un largo periodo de tiempo. Por otra parte, se prefiere que el recipiente multiestratificado tenga la capa de composición de resina como la capa más interna (el lado más interno del recipiente) ya que se puede realizar inmediatamente la función de captura de oxígeno en el recipiente.

Además, puesto que la composición de resina de la presente invención tiene una buena transparencia, resulta adecuado que un recipiente de envasado permita ver claramente su contenido. Entre dichos recipientes de envasado, las dos realizaciones siguientes de recipientes de envasado tienen un requisito estricto en cuanto a transparencia y, de este como, se benefician particularmente de la composición de resina de la presente invención. Una realización es un recipiente compuesto de una película multiestratificada que tiene un espesor total de 300 μm o inferior y que incluye una capa hecha de la composición de resina de la presente invención. La otra realización es un recipiente multiestratificado que incluye al menos una capa hecha de la composición de resina de la presente invención y al menos una capa de poliéster termoplástico (PES). Estos recipientes se describirán más adelante en este orden.

El recipiente compuesto de una película multiestratificada que tiene un espesor total de 300 μm o inferior y que incluye una capa hecha de la composición de resina de la presente invención es un recipiente flexible compuesto de una estructura multiestratificada que tiene un espesor total relativamente pequeño y generalmente se conforma en forma de una petaca o una forma similar. Este recipiente tiene excelentes propiedades de barrera frente a los gases, y tiene además una función de captura de oxígeno continua, y la producción es sencilla de manera que este recipiente resulta muy útil para el envasado o de un producto que sea altamente sensible al oxígeno y susceptible de degradación.

En general, para un recipiente que requiera buena transparencia, cada una de las capas de resina que constituyen la estructura multiestratificada es delgada, de manera que se puede producir un recipiente delgado como un todo. Por ejemplo, en el caso de que se use una resina cristalina tal como poliolefina, si el espesor es grande, la transparencia tiende a ser pobre debido a la dispersión en el cristal. Por otra parte, si el espesor del recipiente es pequeño, se puede conseguir una buena transparencia. En general, una resina cristalizada no orientada presenta una pobre transparencia, mientras que una resina cristalizada orientada presenta una buena transparencia. Dicha película uniaxial o biaxialmente orientada es generalmente delgada. También desde este punto de vista, una estructura multiestratificada tiende a presentar una buena transparencia.

La composición de resina de la presente invención tiene muy buena transparencia. Por lo tanto, la composición de resina de la presente invención se puede usar adecuadamente como un recipiente compuesto de una película delgada multiestratificada para la que a menudo se requiere transparencia. Incluso, aunque la transparencia de dicha película se deteriore a lo largo del tiempo, al grado de deterioro es pequeño. El espesor de dicha película multiestratificada no está limitado a un espesor particular, pero es preferiblemente de 300 μm o inferior, más preferiblemente 250 μm o inferior, e incluso más preferiblemente 200 μm o inferior, para conservar las buenas

transparencia y flexibilidad. El espesor total de todas las capas es preferiblemente 10 μm o superior, más preferiblemente 20 μm o superior, e incluso más preferiblemente 30 μm o superior, en función de la resistencia mecánica como recipiente.

5 Cundo se produce el recipiente multiestratificado con una película multiestratificada, no hay limitaciones particulares con respecto al método de producir dicha película multiestratificada. Por ejemplo, se puede conformar una película multiestratificada estratificando una capa de la composición de resina de la presente invención y una capa de otra resina termoplástica mediante técnicas tales como estratificación en seco o estratificación por coextrusión.

10 En el caso de la estratificación en seco, se pueden usar películas no orientadas, películas uniaxialmente orientadas, películas biaxialmente orientadas y películas enrolladas. Entre estas, resultan adecuadas una película de polipropileno biaxialmente orientada, una película de polietileno-tereftalato biaxialmente orientada y una película de poli ϵ -capramida biaxialmente orientada, debido a sus resistencias mecánicas. La película de polipropileno biaxialmente orientada resulta particularmente preferida también en función de su buena resistencia a la humedad. Cuando se usan películas no orientadas o películas uniaxialmente orientadas, la película estratificada se puede volver a calentar adicionalmente y estirar uniaxial o biaxialmente mediante termoconformado tales como conformado por extracción, rodamiento, extracción pantográfica, o extracción por insuflación, de manera que se pueda conformar una película multiestratificada.

15 Con el fin de sellar el recipiente multiestratificado obtenido, es preferible conformar una capa hecha de una resina sellable por calor sobre al menos una superficie de la capa más externa de la película multiestratificada en el procedimiento para producir la película multiestratificada. Se puede usar como dicha resina sellable por calor una poliolefina tal como polietileno y polipropileno.

20 La película multiestratificada así obtenida se puede tratar, por ejemplo, para conformar en forma de bolsa, y de este modo, se obtiene un recipiente de envasado que se va a rellenar con un material. Dicho recipiente de envasado es flexible y práctico y tiene buena transparencia y propiedades de captura de oxígeno, de manera que resulta significativamente útil para el envasado de materiales que son susceptibles de degradación en presencia de oxígeno, especialmente para alimentos y materiales similares.

25 El recipiente multiestratificado que incluye al menos una capa hecha de la composición de resina de la presente invención y al menos una capa hecha de la capa de PES tiene una buena transparencia, propiedades de barrera frente a los gases y una excelente función de captura de oxígeno. Por lo tanto, el recipiente multiestratificado se usa en diversas formas tales como un recipiente en forma de bolsa, un recipiente en forma de copa, o un recipiente moldeado hueco. Entre estos es importante el recipiente moldeado hueco, especialmente una botella.

30 Actualmente, las botellas hechas de PES son ampliamente utilizadas como recipientes para bebidas. Para este uso, se requiere que dichas botellas eviten la degradación de su contenido y se requiere que el contenido, es decir, una bebida, sea claramente visible para el consumidor. Además, cuando se rellenan con bebidas sensibles al oxígeno tal como cerveza en la que se degrada fácilmente su sabor, se requiere que dichas botellas tengan unas propiedades de barrera frente a los gases y un rendimiento de captura de oxígeno significativamente elevados.

35 El recipiente multiestratificado que contiene al menos una capa de la composición de resina de la presente invención y al menos una capa de PES es el más adecuado para el uso anterior debido a su ventaja en mantener la calidad del contenido de la degradación mientras que se mantiene la transparencia. En lo que se refiere a la estructura de capas del recipiente multiestratificado, se puede proporcionar una capa de resina adhesiva entre la capa de composición de resina y la capa de PES. Sin embargo, el recipiente multiestratificado en el que las capas de PES están en contacto directo con ambas superficies de la capa de composición de resina, resulta particularmente preferido debido a que se pueden proporcionar las siguientes ventajas de la presente invención hasta un grado suficiente: la transparencia es significativamente excelente, y la resistencia a la desestratificación por impacto entre la capa de composición de resina y la capa de PES es excelente.

40 Como el PES utilizado para el recipiente multiestratificado de la presente invención que incluye la capa hecha de la composición de resina termoplástica de la presente invención y la capa de PES, se usan como componentes principales polímeros de condensación que incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus alquil-ésteres y dioles. En particular, se prefiere el PES que incluye etileno-tereftalato como el componente principal, para conseguir el propósito de la presente invención. Más específicamente, la proporción total (% en moles) de una unidad de ácido tereftálico y una unidad de etilenglicol es preferiblemente 70% en moles o superior, y más preferiblemente 90% en moles o superior, de los moles totales de todas las unidades estructurales de la PES. Si la proporción total de la unidad de ácido tereftálico y la unidad de etilenglicol es inferior a 70% en moles, el PES resultante es amorfo, de manera que la resistencia mecánica resulta insuficiente. Además, cuando el PES se estira y se conforma en un recipiente y el recipiente se rellena con el contenido en caliente, la contracción térmica es tan elevada que puede no tener un uso práctico. Además, cuando se realiza una polimerización en fase sólida para reducir los oligómeros contenidos en la resina, la resina ablandada tiende a pegarse, lo que dificulta su producción.

Si es necesario, el PES anterior puede contener una unidad de compuesto bifuncional diferente a la unidad de ácido tereftálico y la unidad de etilenglicol dentro del intervalo en el que no se originan los problemas descritos anteriormente. Su proporción (% en moles) es preferiblemente 30 % en moles o inferior, más preferiblemente 20 % en moles o inferior, o incluso más preferiblemente 10% en moles o inferior, de los moles totales de todas las unidades estructurales del PES. Ejemplos de dicha unidad de compuesto bifuncional incluyen una unidad de ácido dicarboxílico, una unidad de diol y una unidad de ácido hidroxycarboxílico. Dichas unidades de compuesto bifuncional puede ser unidades de compuestos bifuncionales o bien alifáticas, alicíclicas o aromáticas. Sus ejemplos específicos incluyen una unidad de neopentilglicol, una unidad de ciclohexanodimetanol, una unidad de ácido ciclohexanodicarboxílico, una unidad de ácido isoftálico, y una unidad de ácido naftalenodicarboxílico.

Entre estos, una unidad de ácido isoftálico es ventajosa ya que el PES resultante proporciona un amplio intervalo de condiciones en las que se pueden producir buenos productos y proporciona una buena capacidad de moldeo. Esto da lugar un índice de producción de productos defectuosos disminuido. Esto es también ventajoso ya que elimina la velocidad de cristalización, de manera que se evita que el artículo moldeado se blanquee. Son también preferidas una unidad de 1,4-ciclohexanodimetanol y una unidades de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico debido a que el artículo moldeado resultante tiene incluso mejor resistencia frente a las caías. El ácido naftalenodicarboxílico es también preferible ya que el PES resultante tiene una alta temperatura de transición vítrea y, de este modo, se mejora la resistencia térmica, y se puede proporcionar la capacidad para absorber radiación ultravioleta. Esto es especialmente útil cuando el contenido es susceptible de ser degradado por la radicación ultravioleta. Por ejemplo, es particularmente útil cuando el contenido es susceptible de ser degradado tanto por oxidación como por radiación ultravioleta, tal como la cerveza.

En el caso de usar un catalizador de policondensación durante la producción del PES, se puede usar un catalizador generalmente utilizado para la producción de PES. Ejemplos del mismo incluyen: compuestos de antimonio tales como trióxido de antimonio; compuestos de germanio tales como dióxido de germanio, tetraóxido de germanio, y tetra-n-butóxido de germanio; compuestos de titanio tales como tetrametóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetra-n-propóxido de titanio, tetrakisopropóxido de titanio, y tetrabutóxido de titanio; y compuestos de estaño tales como dilaurato de di-n-butilestaño, óxido de di-n-butilestaño, diacetato de dibutilestaño. Estos catalizadores se pueden usar solos o en combinación con dos o más. La cantidad de catalizador de policondensación usada es preferiblemente 0,002 a 0,8% en peso basado en el peso del ácido dicarboxílico.

Entre estos, se prefieren los compuestos de antimonio en vista del coste del catalizador, y el trióxido de antimonio es especialmente preferido. Por otro parte, se prefieren los compuestos de germanio ya que el PES resultante tiene un buen tono de color, y el dióxido de germanio es especialmente preferido. Desde el punto de vista de la capacidad de moldeo, los compuestos de germanio son más preferidos que los compuestos de antimonio. El PES obtenido por la reacción de polimerización usando un compuesto de antimonio como catalizador tiene una velocidad de cristalización más alta que en el caso de usar un compuesto de germanio como catalizador. Esto significa que en el caso de usar un compuesto de antimonio, la cristalización tiende a proseguir fácilmente por calentamiento durante el moldeo por inyección o el moldeo por soplado. Probablemente se generará blanqueamiento en las botellas resultantes y pueden tener una pobre transparencia. Se puede disminuir también el grado de orientación por la extracción, y se puede no obtener la forma pretendida para las botellas moldeadas. Esto estrecha el intervalo de condiciones en las que se pueden producir buenos productos, lo que tiende a aumentar el índice de producción de productos defectuosos.

En particular, cuando se usa como el PES utilizado para la presente invención, un polietileno-tereftalato que no contiene un componente copolímero excepto una unidad de dietilenglicol como un subproducto, es preferible usar un compuesto de germanio como el catalizador para eliminar la velocidad de cristalización cuando se produce el PES.

El método para producir un recipiente multiestratificado de la presente invención que incluye al menos una capa hecha de la composición de resina y al menos una capa de PES no está específicamente definido, pero se prefiere el moldeo por coinyección y soplado en vista de su productividad. En el moldeo por coinyección y soplado, el recipiente se produce sometiendo un precursor del recipiente multiestratificado (parisón) obtenido por moldeo por coinyección a moldeo por soplado y estiramiento.

En el moldeo por coinyección, en general, las resinas que van a constituir las capas de la estructura multiestratificada son guiadas hacia unas boquillas concéntricas desde dos o más cilindros de inyección y son inyectadas en un molde sencillo simultánea o alternadamente en tiempos no sincronizados, y se realizar una operación de sujeción con abrazaderas para el moldeo. Por ejemplo, se producen parisones mediante, los siguientes métodos, pero sin limitarse a los mismos: (1) se inyectan primero las capas de PES para las capas internas y externas, luego se inyecta la composición de resina para la capa intermedia, y de este modo se obtiene un recipiente moldeado con una estructura de tres capas de PES/composición de resina/ PES; y (2) se inyectan, en primer lugar, las capas de PES para las capas interna y externa, luego se inyecta la composición de resina, y la capa de PES se inyecta de nuevo simultáneamente con la inyección de la composición de resina o después de manera que se obtiene un recipiente moldeado de una estructura de cinco capas de PES/composición de resina/PES/composición de resina/PES.

Con respecto a las condiciones para el moldeo por inyección, el PES se inyecta preferiblemente a una temperatura comprendida en el intervalo de 250 a 330°C, más preferiblemente de 270 a 320°C, incluso más preferiblemente de 280 a 310 °C. Si la temperatura de inyección para el PES es inferior a 250°C, el PES no está suficientemente fundido, y los artículos moldeados resultantes pueden tener sustancias no fundidas (ojos de pescado), lo que empeora la apariencia, y además causa la degradación de la resistencia mecánica de los artículos moldeados. En algunos casos extremos, puede aumentar el torque del tornillo para la inyección de IPES, con lo que la máquina de moldeo puede tener fallos operacionales. Si la temperatura de inyección para el PES sobrepasa los 330°C, el PES se puede descomponer en gran medida, lo que conduce a un menor peso molecular, de manera que se puede disminuir la resistencia mecánica de los artículos moldeados. Además, la descomposición del PES emite algunos vapores de acetaldehído y compuestos similares y, de este modo, se pueden empeorar las propiedades de los materiales que se van a rellenar los artículos moldeados. Además, los oligómeros resultantes procedentes de la descomposición del PES pueden contaminar el molde de manera significativa, y los artículos moldeados resultantes puede tener una pobre apariencia.

La composición de resina termoplástica es inyectada preferiblemente a una temperatura comprendida en el intervalo de 170 a 250°C, más preferiblemente 180 a 240 °C, e incluso más preferiblemente 190 a 230°C. Si la temperatura de inyección para la composición de resina es inferior a 170°C, la composición de resina no está suficientemente fundida, y los artículos moldeados resultantes pueden tener sustancias no fundidas (ojos de pescado) y de este modo se puede empeorar su apariencia. En algunos casos extremos, el torque del tornillo para la inyección de la composición de resina puede aumentar, de manera que la máquina de moldeo puede tener fallos operacionales. Por otra parte, si la temperatura de inyección para la composición de resina sobrepasa los 250°C, puede proseguir la oxidación del a resina termoplástica (B), de manera que se pueden degradar las propiedades de barrera frente a los gases y la función de captura de oxígeno de la composición de resina. Además, los artículos moldeados pueden tener un color desfavorable y contener materiales gelificados, de manera que la apariencia de los artículos moldeados resultantes puede ser pobre. Además, el flujo de la composición de resina que esta siendo inyectada será desordenado y se bloquearán por los vapores generados por la descomposición de la composición de la resina y por los materiales gelificados, de manera que la capa de la composición de resina puede tener zonas en mal estado. En algunos casos extremos, los materiales gelificados pueden imposibilitar la continuación de la operación de moldeo por inyección. Con el fin de eliminar la continuación de la oxidación de la composición durante el fundido, es preferible sellar la tolva de suministro con nitrógeno.

Cuando la composición de resina está hecha de una pluralidad de materias primas, los componentes de las materias primas que se funden, mezclan y conforman en nódulos pueden ser alimentados a la máquina de molde. De manera alternativa, cada componente de las materias primas mezcladas en seco puede ser alimentado a la máquina de moldeo.

La temperatura de las partes del carro calientes por las que van el PES y la composición de resina que van a ser inyectados en el molde está comprendida preferiblemente en el intervalo de 220 a 300°C, más preferiblemente de 240 a 280°C, incluso más preferiblemente de 250 a 270°C. Si la temperatura de las partes del carro calientes es inferior a 220°C, el PES cristaliza y se solidifica en las partes calientes, lo que dificulta la operación de moldeo. Si la temperatura de las partes calientes sobrepasa los 300°C, continúa la oxidación de la resina termoplástica (B) de manera que se pueden degradar las propiedades de barrera frente a los gases y la función de captura de oxígeno de la composición de resina. Además, los artículos moldeados pueden tener un color desfavorable y contener materiales gelificados, de manera que la apariencia de los artículos moldeados resultantes puede ser pobre. Además, el flujo de la composición de resina que va a ser inyectada puede ser desordenado o se puede bloquear por los vapores generados por la descomposición de la composición de resina y por los materiales gelificados. De este modo, la capa de la composición de resina puede tener zonas en mal estado. En algunos casos extremos, los materiales gelificados pueden imposibilitar la continuación de la operación de moldeo por inyección.

Es preferible que la temperatura del molde esté comprendida en el intervalo de 0 a 70°C más preferiblemente de 5 a 50°C, incluso más preferiblemente de 10 a 30°C. Con esto se puede eliminar la cristalización del PES y de la composición de resina en los parisones, y éstos se estiran de manera uniforme. Por lo tanto, se pueden obtener artículos moldeados que tienen una resistencia a la desestratificación y transparencia mejoradas y buena capacidad de conservación de la forma. Si la temperatura del molde es inferior a 0°C, el rocío formado alrededor del molde puede empeorar la apariencia de los parisones, y, de este modo, se pueden no obtener artículos moldeados buenos. Si la temperatura del molde sobrepasa los 70°C, la cristalización del PES y de la composición de la resina puede no ser eliminada. Como consecuencia, los parisones pueden fallar en estirarse de manera uniforme, y se degradan la resistencia a la desestratificación entre las capas y la transparencia de los artículos moldeados resultantes y resulta difícil obtener artículos con la forma pretendida.

El espesor total del parisón así obtenido está preferiblemente comprendido en el intervalo de 2 a 5 mm, y el espesor total de la capa o las capas de la composición de resina termoplástica está preferiblemente comprendido en el intervalo de 10 a 500 µm.

El parisón está directamente en su estado de alta temperatura, o después de haber sido calentado nuevamente con mediante calefactores tales como un calentador de bloque, un calentador de infrarrojo, o medios similares, se transfiere a la siguiente etapa de soplado y estiramiento. En la etapa de soplado y estiramiento, el parisón caliente

se estira una a cinco veces en la dirección de la máquina, y después se sopla una o a cuatro veces con aire comprimido o similar de manera que se puede producir el recipiente multiestratificado moldeado por inyección-soplado de la presente invención. La temperatura del parísón está preferiblemente comprendida en el intervalo de 85 a 140°C, más preferiblemente de 90 a 130°C, incluso más preferiblemente de 95 a 120°C. Si la temperatura del parísón sobrepasa los 140°C, el PES cristaliza fácilmente, de manera que el recipiente resultante se blanquea y su apariencia resulta más pobre. Además, la desestratificación del recipiente estirado-soplado aumentará de forma desfavorable. Por otra parte, si la temperatura del parísón es inferior a 85°C, el PES se puede volver nacarado, de manera que se puede perder la transparencia del recipiente resultante.

El espesor total de la parte del cuerpo del recipiente multiestratificado así obtenido de la presente invención está generalmente comprendido en el intervalo de 100 a 2000µm, preferiblemente de 150 a 1000µm, y puede variar dependiendo del uso del recipiente. En este caso, el espesor total de la capa de composición de resina está preferiblemente comprendida en el intervalo de 2 a 200µm, más preferiblemente de 5 a 100µm.

De este modo, se obtienen los recipientes multiestratificados que incluyen la capa hecha de la composición de resina de la presente invención y de la capa de PES. Los recipientes tienen buena transparencia y tienen también excelentes propiedades de barrera frente a los gases y función de captura de oxígeno. Por lo tanto, los recipientes resultan adecuados para el envasado de materiales susceptibles a degradarse en presencia de oxígeno, tales como alimentos y medicamentos. Especialmente, se pueden usar más adecuadamente como recipientes para bebidas tales como cerveza.

Ejemplo

En adelante, la presente invención se describirá con ejemplos, pero sin limitarse a los mismos.

En los ejemplos, se realizó el análisis como sigue.

(1) contenido de etileno y grado de saponificación del EVOH:

Se calcularon el contenido de etileno y el grado de saponificación de EVOH basándose en el espectro obtenido por ¹H-NMR (resonancia magnética nuclear) medida usando un dimetil-sulfóxido deuterado como disolvente (se usó para la medida un "Modelo JNM-GX-500" fabricado por JEOL Ltd).

(2) Contenido de radicales de ácido fosfórico en EVOH:

En primer lugar se colocaron puntas de muestra seca de 10g en 50 ml de ácido clorhídrico 0,01N, y la mezcla se agitó a 95°C durante 6 horas. La solución acuosa resultante se analizó cuantitativamente mediante cromatografía iónica para determinar el contenido de radicales de ácido fosfórico como el contenido de iones de ácido fosfórico (PO₄³⁻). Como la columna de la cromatografía, se usó la columna CIS-A23 fabricada por Yokogawa Electric Corp. Como eluyente, se usó una solución acuosa que contenía carbonato sódico 2,5 mM y hidrogenocarbonato sódico 1,0 mM. La cuantificación se basó en la curva de calibración preparada usando soluciones acuosas de ácido fosfórico.

(3) Contenidos de sal sódica, sal potásica y sal magnésica en EVOH:

En primer lugar, se colocaron 10 g de esquiras secas de muestra en 50 ml de ácido clorhídrico 0,01N, y la mezcla se agitó a 95°C durante 6 horas. La solución acuosa resultante se analizó cuantitativamente mediante cromatografía iónica para determinar el contenido de sal sódica, sal potásica, y sal magnésica como los contenidos de los respectivos cationes en función del metal. Como la columna de la cromatografía, se usó una columna ICS-C25 fabricada por Yokogawa Electric Corp. Como eluyente, se usó una solución acuosa que contenía ácido tartárico 5,0 mM y ácido 2,6-piridino-dicarboxílico 1,0 mM. La cuantificación se basó en las curvas de calibración de soluciones acuosas de cloruro sódico, cloruro potásico y cloruro magnésico, respectivamente.

(4) Peso molecular medio numérico de copolímero y peso molecular medio numérico del bloque estireno del copolímero.

Se obtuvo el peso molecular medio numérico de un copolímero en función del poliestireno usando cromatografía de permeación en gel (GPC). Se obtuvo el peso molecular medio numérico del bloque de estireno en el polímero en función del poliestireno usando también GPC. Específicamente, este peso molecular se obtuvo midiendo un compuesto intermedio que fue muestreado después de la polimerización de estireno para formar un primer bloque de estireno, mediante GPC.

(5) Contenido de estireno del copolímero, relación de unidad estructural representada por la fórmula (I) en el bloque de isopreno, contenido de enlaces dobles carbono-carbono y del número de grupos funcionales por molécula:

Todos estos se calcularon basándose en el espectro de ¹H-NMR (resonancia magnética nuclear) medido usando cloroformo deuterado como disolvente (se usó para la medida un "Modelo JNM-GX-500" fabricado por JEOL Ltd.). En esta memoria, "contenido de estireno" se refiere a la relación (% en moles) de unidades de estireno a las unidades de monómero totales que constituyen el copolímero. La "relación de unidad estructural representada por la

fórmula (I) en el bloque de isopreno” se refiere a la relación (%) de la unidad estructural representada por la fórmula (I) (unidad de 3,4-isopreno y unidad de 1,2-isopreno) a las unidades estructurales totales derivadas del isopreno (unidad 1,4-isopreno, unidad 3,4-isopreno, y unidad 1,2-isopreno). Además, basándose en estos resultados, se calculó el contenido de enlaces dobles carbono-carbono como la cantidad molar (eq./g) de enlaces dobles contenidos en 1g de la resina. Además, se calculó la cantidad molar (% en moles) de grupos funcionales con respecto a las unidades de monómero totales que constituyen el copolímero y se calculó el número de grupos funcionales por molécula del copolímero basándose en el peso molecular medio numérico de dicho copolímero.

(6) Caudal de masa fundida.

Se colocaron esquirlas de la muestra de resina o de composición de resina en un cilindro que tenía un diámetro interno de 9,55 mm y una longitud de 162 mm de un medidor de índices de masa fundida L244 (fabricado por Takara Industry), y se fundieron en éste a 210°C. Se aplicó de forma uniforme una carga a la resina fundida con un émbolo que tenía un peso de 2.160 g y un diámetro de 9,48 mm, mediante el cual la resina fue extraída fuera del cilindro a través de un orificio con un centro que tenía un diámetro de 2,1 mm. Se midió la cantidad de resina o de composición de resina extrudida por unidad de tiempo (g/10min), y se determinó como un caudal de masa fundida.

(7) índice de refracción

Se sometieron esquirlas de la muestra de resina a moldeo por extrusión de película a una temperatura de extrusión de 210°C de manera que se obtuvo una película no orientada que tenía un espesor de 20 µm. Se midió el índice de refracción de esta película usando un refractómetro Abbe (Modelo 4T fabricado por Atago Co., Ltd, SL-Na-1 Lamp fabricado por Toshiba Corp.)

(8) Grado de opacidad

Se sometieron esquirlas de muestra de resina o composición de resina a moldeo por extrusión de película a una temperatura de extrusión de 210°C de manera que se obtuvo una película no orientada que tenía un espesor de 20 µm. Se midió el grado de opacidad de la película usando un medidor de transmitancia de luz/refletancia de luz completa en esfera integradora (modelo HR-100 fabricado por Murakami Color Technology Laboratories) según la norma ASTM D1003-61. Se sometieron también las películas multiestratificadas a la medida anterior. Para las botellas multiestratificadas, el cuerpo de la botella se dividió en cuatro partes a largo de la circunferencia en su centro. Se midieron los grados de opacidad interna de las cuatro partes respectivas y se calculó el valor medio para determinar el valor medio resultante como grado de opacidad de la botella.

(9) Contenido de unidades estructurales del PET:

Se calculó el contenido de unidades estructurales respectivas del PET basándose en el espectro de ¹H-NMR (resonancia magnética nuclear) medido usando ácido trifluoroacético deuterado como disolvente (se usó para la medida un “Modelo JNM-GX-500” fabricado por JEOL Ltd.).

(10) Viscosidad intrínseca del PET:

Se tomó una muestra de capa de película de la capa de PET de la parte del cuerpo de un recipiente multiestratificado y se disolvió en una mezcla de disolventes 1/1 (en peso) de fenol y tetracloroetano. Se midió la viscosidad de la solución resultante a 30°C usando un viscosímetro de Ubbelohde (Modelo HRK-3 de Hayashi Seisakusho).

(11) Punto de fusión y temperatura de transición vítrea del PET:

Se tomó una muestra de capa de película de la capa del PET de la parte del cuerpo de un recipiente multiestratificado, y se realizó la medida según JIS K7121 usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC) Modelo RDC220/SSC5200H (fabricado por Seiko Electronics Industry). Específicamente, la muestra se mantuvo a 280°C durante 5 minutos, se enfrió a 30°C a un ritmo de enfriamiento de 100°C/min., se mantuvo a la temperatura durante 5 minutos, y luego se calentó a un ritmo de calentamiento de 10°C/min. Para la calibración de temperatura, se usó indio y plomo. Se obtuvieron, a partir de la gráfica resultante la temperatura del pico de fusión (T_{pm}) y la temperatura de transición vítrea a mitad del recorrido según JIS K7121, y se determinaron el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea, respectivamente.

(Resinas usadas en los ejemplos y en los ejemplos comparativos)

En los ejemplos y en los ejemplos comparativos, se usó EVOH como resina de poli(alcohol vinílico) (A). En la siguiente tabla se muestran las propiedades de los EVOH usados en los ejemplos.

Tabla 2

EVOH	Contenido de etileno	Grado de saponificación	MFR	Contenido de radicales de ácido fosfórico	Contenido de sal sódica	Contenido de sal potásica	Contenido de sal magnésica	Índice de refracción	Grado de opacidad
	% en moles	%	g/10min*1	ppm	ppm*2	ppm*2	ppm*2		%
A-1	44	99,5	13,3	95	85	50	45	1,528	1,0
A-2	44	99,5	12,2	85	70	33	25	1,528	0,5

*1: 210°C, carga de 2160 g

*2: en función del metal

- 5 Los copolímeros de tribloque α , β , γ , δ y ϵ preparados mediante los siguientes ejemplos de síntesis se usaron como la resina termoplástica (B).

Ejemplo de síntesis 1 (Síntesis de copolímero de tribloque α en el que se introduce un grupo hidroxilo en su parte terminal)

10 Se alimentó para la polimerización a 40°C durante 60 minutos, un recipiente resistente a la presión con un agitador, con 50000 partes en volumen de ciclohexano, 1000 partes en peso de estireno suficientemente seco y 90 partes en peso de solución de ciclohexano (10% en peso) de sec-butil-litio. Luego, se añadieron 272 partes en peso de tetrahidrofurano (abreviado como "THF" en adelante) como una base de Lewis, se añadieron 8000 partes en peso de isopreno, y se realizó la polimerización durante 60 minutos. Luego, se añadieron 1000 partes en peso de estireno y se realizó la polimerización durante otros 60 minutos.

15 Después, se añadieron 8 partes en peso de óxido de etileno, y se añadieron a la mezcla de reacción resultante como antioxidantes 2-terc-butil-6-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenil-acrilato y pentaeritritoltetraquis(3-lauriltiopropionato), en una cantidad de 0,15 partes en peso cada uno con respecto a 100 partes en peso de la cantidad total de estireno e isopreno. Finalmente, se añadió metal a la mezcla para detener la reacción. Se separó el producto de reacción y se secó de manera que se obtuvo un copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno (copolímero de tribloque α) que tenía un grupo hidroxilo en su parte terminal.

20 El peso molecular medio numérico del copolímero de tribloque α así obtenido era 79000. El peso molecular de cada bloque de estireno en el copolímero era 7900. El contenido de estireno era de 14% en moles. La relación de la unidad estructural representada por la fórmula (I) en el bloque de isopreno era 55%. El contenido de enlaces dobles carbono-carbono en el copolímero era 0,014 eq/g, y el número de grupos hidroxilo por molécula era 0,80. El caudal de masa fundida (210°C-2160 g de carga) era 9,2 g/10min. El índice de refracción de este copolímero era de 1,531, y su grado de opacidad era 1,0%.

Ejemplo de síntesis 2 (Síntesis de copolímero de tribloque β en el que se introduce un grupo trimetoxisililo en su parte terminal)

30 De la misma manera que en el Ejemplo de síntesis 1, se polimerizaron secuencialmente estireno, isopreno y estireno. Después, se añadieron 38 partes en peso de cloruro de 3-trimetoxisililpropilo, y se añadieron a la mezcla de reacción resultante 2-terc-butil-6-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenil-acrilato y pentaeritritoltetraquis(3-lauril-tiopropionato), en una cantidad de 0,15 partes en peso cada uno con respecto a 100 partes en peso de la cantidad total de estireno e isopreno. Finalmente, se añadió metanol para detener la reacción. El producto de reacción se separó y se secó de manera que se obtuvo un copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno (copolímero de tribloque β) que tenía un grupo trimetoxisililo en su parte terminal.

35 El peso molecular medio numérico del copolímero de tribloque β así obtenido era 79000. El peso molecular de cada bloque de estireno en el copolímero era 7900. El contenido de estireno era de 14% en moles. La relación de la unidad estructural representada por la fórmula (I) en el bloque de isopreno era 55%. El contenido de enlaces dobles carbono-carbono en el copolímero era 0,014 eq/g, y el número de grupos trimetoxisililo por molécula era 0,70. El caudal de masa fundida (210°C-2160 g de carga) era 8,5 g/10min. El índice de refracción de este copolímero era de 1,532, y su grado de opacidad era 0,9 %.

Ejemplo de síntesis 3 (Síntesis de copolímero de tribloque y en el que se introduce un grupo carboxilo en su parte terminal)

- De la misma manera que en el Ejemplo de síntesis 1, se polimerizaron secuencialmente estireno, isopreno y estireno. Después, se añadió gas dióxido de carbono, y la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos. Además, se añadieron a la mezcla de reacción resultante 2-terc-butil-6-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenil-acrilato y pentaeritritoltetraquis(3-lauril-tiopropionato), en una cantidad de 0,15 partes en peso cada uno con respecto a 100 partes en peso de la cantidad total de estireno e isopreno. Finalmente, se añadió a la mezcla metanol para detener la reacción. El producto de reacción se separó y se secó de manera que se obtuvo un copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno (copolímero de tribloque γ) que tenía un grupo carboxilo en su parte terminal
- El peso molecular medio numérico del copolímero de tribloque y así obtenido era 79000. El peso molecular de cada bloque de estireno en el copolímero era 7900. El contenido de estireno era de 14% en moles. La relación de la unidad estructural representada por la fórmula (I) en el bloque de isopreno era 55%. El contenido de enlaces dobles carbono-carbono en el copolímero era 0,014 eq/g, y el número de grupos carboxilo por molécula era 0,75. El caudal de masa fundida (210°C-2160 g de carga) era 9,0 g/10min. El índice de refracción de este copolímero era de 1,531, y su grado de opacidad era 1,0 %.

Ejemplo de síntesis 4 (Síntesis de copolímero de tribloque δ que no tiene grupos funcionales)

- De la misma manera que en el Ejemplo de síntesis 1, se polimerizaron secuencialmente estireno, isopreno y estireno. Después, se añadieron a la mezcla de reacción resultante 2-terc-butil-6-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenil-acrilato y pentaeritritoltetraquis(3-lauril-tiopropionato) en una cantidad de 0,15 partes en peso cada uno con respecto a 100 partes en peso de la cantidad total de estireno e isopreno. Finalmente, se añadió metanol a la mezcla para detener la reacción. El producto de reacción se separó y se secó de manera que se obtuvo un copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno (copolímero de tribloque δ).

- El peso molecular medio numérico del copolímero de tribloque y así obtenido era 79000. El peso molecular de cada bloque de estireno en el copolímero era 7900. El contenido de estireno era de 14% en moles. La relación de la unidad estructural representada por la fórmula (I) en el bloque de isopreno era 55%. El contenido de enlaces dobles carbono-carbono en el copolímero era 0,014 eq/g. El caudal de masa fundida (210°C-2160 g de carga) era 9,3 g/10min. El índice de refracción de este copolímero era de 1,531, y su grado de opacidad era 1,1 %.

Ejemplo de síntesis 5 (Síntesis de copolímero de tribloque ϵ en el que se introduce un grupo 1,3-butanodiol-éster de ácido borónico en su cadena lateral).

- Se suministró el copolímero de bloque δ en un extrusor de tornillos gemelos a una velocidad de 8000 partes en peso/hora. Luego, se suministró un líquido mezclado de complejo de borano-trietilamina (TEAB) y 1,3-butanodiol-éster de ácido bórico (BBD) (una relación en peso de TEAB/BBD = 29/71) usando un alimentador para líquidos a una velocidad de 160 partes en peso/hora (46 partes en peso/hora para TEAB y 114 partes en peso para BBD), y se amasó de forma continua. Como resultado, se obtuvo un copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno (copolímero de tribloque ϵ) que tenían un grupo 1,3-butanodiol-éster de ácido borónico en su cadena lateral.

La estructura del extrusor de tornillos gemelos usado para la reacción y las condiciones de operación son como sigue.

Extrusor de tornillos gemelos de co-rotación TEM-35B (fabricado por Toshiba Machine Co. Ltd.).

- | | |
|----------------------------|---|
| Diámetro de tornillo: | 37 mm \varnothing |
| L/D; | 52,8 |
| Alimentador de líquido: | C8 |
| Posición de ventilación: | C6(ventilación 1), C14 (ventilación 2) |
| Configuración de tornillo: | Se usan anillos de sellado en las posiciones C7 y C12 |
| Ajustes de temperatura: | C1 agua-enfriamiento |
| | C2 220°C |
| | C3 a C15 260°C |
| | Matriz 250°C |

Velocidad de rotación del tornillo: 400 rpm.

- El peso molecular medio numérico del copolímero de tribloque ϵ así obtenido era 79000. El peso molecular de cada bloque de estireno en el copolímero era 7900. El contenido de estireno era de 14% en moles. La relación de la

unidad estructural representada por la fórmula (I) en el bloque de isopreno era 55%. El contenido de enlaces dobles carbono-carbono en el copolímero era 0,014 eq/g y el número de grupos 1,3-butanodiol-éster de ácido borónico por molécula era de 9,30. El caudal de masa fundida (210°C-2160 g de carga) era 7,7 g/10min. El índice de refracción de este copolímero era de 1,531, y su grado de opacidad era 1,1 %.

5 En la siguiente tabla se muestran las propiedades de los copolímeros de tribloque α , β , γ , δ y ϵ .

Tabla 3

Resina termoplástica (B)	Grupo funcional	Posición del grupo funcional	Número de grupos funcionales por molécula	MFR g/10min*3	Índice de refracción	Grado de opacidad %
Copolímero de tribloque α	Grupo hidroxilo	Terminal	0,80	9,2	1,531	1,0
Copolímero de tribloque β	Grupo trimetilsililo	Terminal	0,70	8,5	1,532	0,9
Copolímero de tribloque γ	Grupo carboxilo	Terminal	0,75	9,0	1,531	1,0
Copolímero de tribloque ϵ	Grupo 1,3-butanodiol-éster de ácido borónico	Cadena lateral	9,30	7,7	1,531	1,1
Copolímero de tribloque δ	-	-	-	9,3	1,531	1,1

*3: 210°C, 2160 g de carga

10 Se usó como el poliéster termoplástico, polietileno-tereftalato (PET) obtenido por polimerización usando dióxido de germanio como catalizador. Los contenidos de unidad de ácido tereftálico, unidad de etilenglicol, y unidad de dietilenglicol en este PET eran 50,0 % en moles, 48,9% en moles y 1,1% en moles, respectivamente. La viscosidad intrínseca era 0,83 dl/g, y el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea eran 252°C y 80°C, respectivamente.

Ejemplo 1

15 En primer lugar, se mezclaron el seco 95 partes en peso de EVOH (A-1) mostrado en la Tabla 2, 5 partes en peso del copolímero de tribloque α como la resina termoplástica (B) y 0,2121 partes en peso de estearato de cobalto (II) (0,0200 partes en peso en términos de átomos de cobalto). La mezcla se extruyó para formar nódulos con un extrusor de tornillos gemelos de 30 mm de diámetro (TEX-30SS-30CRW-2V), fabricado por Japan Steel Works, Ltd.) a 210°C, una velocidad de rotación de los tornillos de 300 rpm, y una cantidad de resina extruída de 25 kg/h. Estos nódulos se secaron a 30°C bajo presión reducida durante 16 horas para dar nódulos de la composición de resina. El causal de la masa fundida (210°C-2160 g de carga) de la composición de resina era 13,0 g/ 10 min. La observación del plano de corte de los nódulos de la composición de resina a través de un microscopio electrónico confirmó que el copolímero de tribloque α estaba disperso en forma de partículas con un tamaño de aproximadamente 1 μm o inferior en la matriz de EVOH.

25 Los nódulos de la composición de resina obtenidos se moldearon por extrusión a una temperatura de extrusión de 210°C para formar una película que tenía un espesor de 20 μm . El grado de opacidad de la película era de 1,0%. Luego, 0,9 m² (0,2 m x 4,5 m; una superficie específica de 1,8 m²) de esta película se enrolló 5 horas después de que dicha película hubiese sido formada, y se colocó en un frasco cónico con un volumen interno de 375 mm relleno con aire a 20°C y 65% de RH. El aire en el frasco cónico contenía oxígeno y nitrógeno en una relación en volumen de 21:79. Se selló el orificio del frasco cónico con una lámina multiestratificada que incluía una capa de aluminio con un resina epoxídica, y luego se dejó el frasco en reposo a 20°C. Se tomaron muestras del aire del interior con una jeringuilla 2 días, 4 días y 8 días después del sellado, y se midió la concentración de oxígeno en este aire mediante cromatografía de gases. Se selló un pequeño agujero a través del a lámina multiestratificada con una resina epoxídica cada vez que se formaba el agujero. Se calculó la cantidad de disminución de oxígeno (cantidad de absorción de oxígeno) basándose en la relación en volumen de oxígeno y nitrógeno obtenida mediante la medida, y luego se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 1. El ritmo de absorción de oxígeno de la película calculado a partir de los resultados de las medidas después de 2 días y después de 8 días era 1,165 ml/m² por día.

40 Después, se estratificaron películas de polipropileno orientadas que tenían cada una un espesor de 20 μm (OP-#20 U-1 de Tohcello Co., Ltd.) en ambas superficies de la película obtenida con una solución mezclada de tolueno/metil-etil-cetona (relación en peso de 1:1) de un adhesivo de uretano (AD335A de Toyo Morton Ltd.) y un agente de curado (Cat-10 de Toyo Morton Ltd.) para obtener una película multiestratificada. El grado de opacidad de esta película multiestratificada era 2,3%. Se midió el ritmo de transferencia de oxígeno con esta película multiestratificada a una temperatura y humedad ajustadas de 20°C – 85% de RH durante 1000 horas partiendo del punto de tiempo de 24 horas después de la formación de la película, usando un dispositivo de medida de la cantidad de transferencia

de oxígeno (OX-TRAN-10/50A fabricado por Modern Control Corp.). Luego, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 2.

Después, usando los nódulos de la composición de resina y del PET descrito anteriormente como materia prima y usando una máquina de moldeo de estiramiento por coinyección, soplado y estiramiento (Modelo ASB-50HT fabricado por Nissei ASB, 500 ml), se obtuvo un parison de tres capas que comprendía dos tipos de resina de PET/composición de resina/PET. La temperatura del inyector de PET era 290°C. La temperatura del inyector de la composición de resina era de 205°C. La temperatura de la parte del bloque del carro caliente donde se reunían el PET y la composición de resina era 255°C. La temperatura del núcleo del molde de inyección era de 15°C, y la temperatura de la cavidad del molde de inyección era de 15°C. El tiempo de ciclo eran 40 segundos. Después, usando una máquina de moldeo por soplado y estiramiento (LB01) fabricada por CORPOPLAST CmbH & Co., se calentó el parison hasta 105°C en su superficie, y se sometió a moldeo por soplado y estiramiento para obtener una botella moldeada por coinyección y soplado de tres capas compuestas de dos tipos de resina. En la parte del cuerpo de la botella, el espesor medio de la capa interna de PET, la capa intermedia de la composición de resina u la capa externa de PET eran 100 µm, 15 µm y 150 µm, respectivamente, y el fondo de la botella tenía forma de una botella de champagne. El grado de opacidad de esta botella era 2,8 %.

Se ajustaron la temperatura y la humedad de la botella obtenida a 20°C – 65% de RH para el exterior de la botella y 20°C – 100% de RH para su interior. Se midió el ritmo de transferencia de oxígeno por recipiente 10 días después del moldeo usando un dispositivo de medida de cantidad de transferencia de oxígeno (OX-TRAN-10/50A fabricado por Modern Control Corp.), y el resultado era de 0,00 ml/recipiente por día por atmósfera.

Separadamente, se relleno la botella con agua como contenido, y dicha botella se cerró herméticamente bajo presión atmosférica. Esta botella con su cuerpo en dirección vertical se dejó caer sólo una vez desde una altura de 50 cm a una placa de hormigón horizontal con el fondo de la botella orientado hacia abajo. Para un tipo de botella, se ensayaron 100 botellas y se calculó el índice de incidencia de desestratificación Rd (%) a partir de la siguiente ecuación siendo Nd el número de botellas en las que se producía desestratificación. El resultado fue 8%.

$$Rd = (Nd/100) \times 100$$

Ejemplo 2

En primer lugar, se mezclaron en seco 100 partes del copolímero de tribloque α usado en el Ejemplo 1 y 4,2420 partes en peso de estearato de cobalto (II) (0,4000 partes en peso en términos átomos de cobalto). La mezcla se extruyó para formar nódulos con un extrusión de tornillos gemelos de 30 mm de diámetro (TEX-30SS-30CRW-2V, fabricado por Japan Steel Works, Ltd) a 200°C, una velocidad de rotación de los tornillos de 300 rpm, y una cantidad de resina extruida de 25 kg/hora, mientras se purgaba el cilindro con nitrógeno. Los nódulos se secaron a 30°C bajo presión reducida durante 8 horas para dar nódulos de la composición de resina compuestos del copolímero de tribloque α y de estearato de cobalto.

Se obtuvo una película que tenía un espesor de 20 µm (una primera película de una única capa) a partir de esta composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se midió el grado de opacidad y se encontró que era 0,5%. Cuando se midió la cantidad de absorción de oxígeno, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 3. El ritmo de absorción de oxígeno de la película era 73 ml/m² por día.

Se obtuvo una composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 1, usando 95 partes en peso del EVOH (A-1) usado en el Ejemplo 1 y 5,2121 partes en peso de la composición de resina anterior. El caudal de la masa fundida (210°C-2160g de carga) de esta composición de resina era 13,2 g/10 min. La observación del plano de corte de los nódulos de la composición de resina a través de un microscopio electrónico confirmaron que el copolímero de tribloque α estaba disperso en forma de partículas con un tamaño de aproximadamente 1 µm o inferior en la matriz del EVOH.

Se obtuvo una película que tenía un espesor de 20 µm (una segunda película de una única capa) a partir de esta composición de resina, de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se midió el grado de opacidad y se encontró que era 1,0 %. Cuando se midió la cantidad de absorción de oxígeno, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 1. El ritmo de absorción de oxígeno de la película era 1,277 ml/m² por día. Luego, se obtuvo una película multiestratificada de la misma manera que en el Ejemplo 1, y se midió el grado de opacidad y se encontró que era de 2,3%. Cuando se midió el ritmo de transferencia de oxígeno a lo largo del tiempo, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 2.

Además, se obtuvo una botella de la misma manera que en el Ejemplo 1. El grado de opacidad se midió y se encontró que era de 2,9%. Cuando se midió el ritmo de transferencia de oxígeno de esta botella de la misma manera que en el Ejemplo 1, el resultado era de 0,00 ml/recipiente por día por atm. Cuando se realizó el ensayo de caída de la misma manera que en el Ejemplo 1, el índice de incidencia de desestratificación era 9%.

55

Ejemplo 3

5 En primer lugar, se usaron para obtener una composición de resina como en el Ejemplo 1, 78,0 partes en peso del EVOH (A-1) y 19,5 partes en peso del EVOH (A-2) mostrados en la Tabla 2, 2,5 partes en peso del copolímero de tribloque α usado en el Ejemplo 1, y 0,2121 partes en peso de estearato de cobalto (II) (0,0200 partes en peso en términos de los átomos de cobalto). El caudal de la masa fundida (210°C – 2160 g de carga) de esta composición Teresina era 13,0 g/10 min. La observación del plano de corte de los nódulos de la composición de resina a través de una microscopio electrónico confirmó que el copolímero de tribloque α estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de aproximadamente 1 μm o inferior en la matriz del EVOH.

10 Se obtuvo una película que tenía un espesor de 20 μm a partir de esta composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se midió el grado de opacidad y se encontró que era de 0,8 %, Cuando se midió la cantidad de absorción de oxígeno, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 1. El ritmo de absorción de oxígeno de la película era de 1,092 ml/m² por día. Luego, se produjo una película multiestratificada de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se midió el grado de opacidad y se encontró que era 2,1%. Cuando se midió el ritmo de transferencia de oxígeno a lo largo del tiempo, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 2.

15 Además, se obtuvo una botella de la misma manera que en el Ejemplo 1. El grado de opacidad se midió y se encontró que era de 2,3%. Cuando se midió el ritmo de transferencia de oxígeno de esta botella de la misma manera que en el Ejemplo 1, el resultado era de 0,00 ml/recipiente por día por atm. Cuando se realizó el ensayo de caída de la misma manera que en el Ejemplo 1, el índice de incidencia de desestratificación era 0%.

Ejemplo 4

20 Se obtuvieron nódulos de la composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el copolímero de tribloque β en lugar del copolímero de tribloque α . El caudal de la masa fundida (210°C – 2160 g de carga) de esta composición de resina era 13,0 g/10 min. La observación del plano de corte de los nódulos de la composición de resina a través de un microscopio electrónico confirmó que el copolímero de tribloque β estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de aproximadamente 1 μm en la matriz del EVOH.

25 Se obtuvo una película que tenía un espesor de 20 μm a partir de esta composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se midió el grado de opacidad y se encontró que era de 0,8 %, Cuando se midió la cantidad de absorción de oxígeno, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 1. El ritmo de absorción de oxígeno de las películas era de 1,467 ml/m² por día. Luego se produjo una película multiestratificada de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se midió el grado de opacidad y se encontró que era 2,2%. Cuando se midió el ritmo de transferencia de oxígeno a lo largo del tiempo, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 2.

30 Además, se obtuvo una botella de la misma manera que en el Ejemplo 1. El grado de opacidad se midió y se encontró que era de 2,4%. Cuando se midió el ritmo de transferencia de oxígeno de esta botella de la misma manera que en el Ejemplo 1, el resultado era de 0,00 ml/recipiente por día por atm. Cuando se realizó el ensayo de caída de la misma manera que en el Ejemplo 1, el índice de incidencia de desestratificación era 2%.

Ejemplo 5

35 Se obtuvieron nódulos de la composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el copolímero de tribloque γ en lugar del copolímero de tribloque α . El caudal de la masa fundida (210°C – 2160 g de carga) de esta composición de resina era 13,1 g/10 min. La observación del plano de corte de los nódulos de la composición de resina a través de un microscopio electrónico confirmó que el copolímero de tribloque γ estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de aproximadamente 1 μm o inferior en la matriz del EVOH.

40 Se obtuvo una película que tenía un espesor de 20 μm a partir de esta composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se midió el grado de opacidad y se encontró que era de 0,9 %, Cuando se midió la cantidad de absorción de oxígeno, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 1. El ritmo de absorción de oxígeno de la película era de 1,182 ml/m² por día. Luego, se produjo una película multiestratificada de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se midió el grado de opacidad y se encontró que era 2,3%. Cuando se midió el ritmo de transferencia de oxígeno a lo largo del tiempo, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 2.

45 Además, se obtuvo una botella de la misma manera que en el Ejemplo 1. El grado de opacidad se midió y se encontró que era de 2,6%. Cuando se midió el ritmo de transferencia de oxígeno de esta botella de la misma manera que en el Ejemplo 1, el resultado era de 0,00 ml/recipiente por día por atm. Cuando se realizó el ensayo de caída de la misma manera que en el Ejemplo 1, el índice de incidencia de desestratificación era 6%.

Ejemplo 6

50 Se obtuvieron nódulos de la composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el copolímero de tribloque ϵ en lugar del copolímero de tribloque α . El caudal de la masa fundida (210°C – 2160 g de carga) de esta composición de resina era 13,2 g/10 min. La observación del plano de corte de los nódulos de la

composición de resina a través de un microscopio electrónico confirmó que el copolímero de tribloque ϵ estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ o inferior en la matriz del EVOH.

5 Se obtuvo una película que tenía un espesor de $20\ \mu\text{m}$ a partir de esta composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se midió el grado de opacidad y se encontró que era de 1,0 %. Cuando se midió la cantidad de absorción de oxígeno, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 1. El ritmo de absorción de oxígeno de la película era de $1,208\ \text{ml}/\text{m}^2$ por día. Luego, se produjo una película multiestratificada de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se midió el grado de opacidad y se encontró que era 2,5%. Cuando se midió el ritmo de transferencia de oxígeno a lo largo del tiempo, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 2.

10 Además, se obtuvo una botella de la misma manera que en el Ejemplo 1. El grado de opacidad se midió y se encontró que era de 2,9%. Cuando se midió el ritmo de transferencia de oxígeno de esta botella de la misma manera que en el Ejemplo 1, el resultado era de $0,00\ \text{ml}/\text{recipiente}$ por día por atm. Cuando se realizó el ensayo de caída de la misma manera que en el Ejemplo 1, el índice de incidencia de desestratificación era 5%.

Ejemplo comparativo 1

15 Se usó EVOH (A-1) solo para obtener una película que tenía un espesor de $20\ \mu\text{m}$ de la misma manera que en el Ejemplo 1. Cuando se midió la cantidad de absorción de oxígeno, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 1. El ritmo de absorción de oxígeno de la película era de $0,000\ \text{ml}/\text{m}^2$ por día. Luego, se produjo una película multiestratificada de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se midió el grado de opacidad y se encontró que era 2,1%. Cuando se midió el ritmo de transferencia de oxígeno a lo largo del tiempo, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 2.

20 Además, se obtuvo una botella de la misma manera que en el Ejemplo 1. El grado de opacidad se midió y se encontró que era de 2,1%. Cuando se midió el ritmo de transferencia de oxígeno de esta botella de la misma manera que en el Ejemplo 1, el resultado era de $0,03\ \text{ml}/\text{recipiente}$ por día por atm. Cuando se realizó el ensayo de caída de la misma manera que en el Ejemplo 1, el índice de incidencia de desestratificación era 10%.

Ejemplo comparativo 2

25 Se obtuvieron nódulos de la composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el copolímero de tribloque δ en lugar del copolímero de tribloque α . El caudal de la masa fundida (210°C – 2160 g de carga) de esta composición de resina era $13,5\ \text{g}/10\ \text{min}$. La observación del plano de corte de los nódulos de la composición de resina a través de un microscopio electrónico confirmó que el copolímero de tribloque δ estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de aproximadamente $1\ \text{a}\ 2\ \mu\text{m}$ en la matriz del EVOH.

30 Se obtuvo una película que tenía un espesor de $20\ \mu\text{m}$ a partir de esta composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se midió el grado de opacidad y se encontró que era de 1,5 %, Cuando se midió la cantidad de absorción de oxígeno, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 1. El ritmo de absorción de oxígeno de la película era de $1,104\ \text{ml}/\text{m}^2$ por día. Luego, se produjo una película multiestratificada de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se midió el grado de opacidad y se encontró que era 2,9%. Cuando se midió el ritmo de transferencia de oxígeno a lo largo del tiempo, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 2.

35 Además, se obtuvo una botella de la misma manera que en el Ejemplo 1. El grado de opacidad se midió y se encontró que era de 3,3 %. Cuando se midió el ritmo de transferencia de oxígeno de esta botella de la misma manera que en el Ejemplo 1, el resultado era de $0,00\ \text{ml}/\text{recipiente}$ por día por atm. Cuando se realizó el ensayo de caída de la misma manera que en el Ejemplo 1, el índice de incidencia de desestratificación era 52%.

40 En la Tabla 4, se muestran conjuntamente los componentes de las composiciones de resina anteriores, y en la Tabla 5 se muestran conjuntamente los resultados de las diversas evaluaciones.

Tabla 4

Composición de resina	EVOH (A1)		EVOH(A2)		Resina termoplástica (B)	Sal de metal de transición (C)
	Resina de EVOH	cantidad	Resina de EVOH	cantidad	cantidad	cantidad
		Partes en peso		Partes en peso	Partes en peso	ppm*4
Ejemplo 1	A-1	95,0	-	-	5,0	200
Ejemplo 2	A-1	95,0	-	-	5,0	200
Ejemplo 3	A-1	78,0	A-2	19,5	2,5	200
Ejemplo 4	A-1	95,0	-	-	5,0	200
Ejemplo 5	A-1	95,0	-	-	5,0	200
Ejemplo 6	A-1	95,0	-	-	5,0	200
Ejemplo comparativo 1	A-1	100,0	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 2	A-1	95,0	-	-	5,0	200

*4 : en términos de metal

Tabla 5

	Composición de resina			Película multiestratificada	Botella			
	MFR	Grado de opacidad	Ritmo de absorción de oxígeno		Grado de opacidad	Grado de opacidad	Ritmo de absorción de oxígeno	Índice de incidencia de desestratificación
	g/10min*5	%	ml/m ² · día		%	%	ml/recipiente-día-atm	%
Ejemplo 1	13,0	1,0	1,165	2,3	2,8	0,00	8	
Ejemplo 2	13,2	1,0	1,277	2,3	2,9	0,00	9	
Ejemplo 3	13,0	0,8	1,092	2,1	2,3	0,00	0	
Ejemplo 4	13,0	0,8	1,467	2,2	2,4	0,00	2	
Ejemplo 5	13,1	0,9	1,182	2,3	2,6	0,00	6	
Ejemplo 6	13,2	1,0	1,208	2,5	2,9	0,00	5	
Ejemplo comparativo 1	13,3	1,0	0,000	2,1	2,1	0,03	10	
Ejemplo comparativo 2	13,5	1,5	1,104	2,9	3,3	0,00	52	

*5 : 210°C, 2160 g de carga

5 La presente invención proporciona una composición de resina que tiene una excelente función de captura de oxígeno. La composición de resina es fácil de manejar y se puede moldear a una forma arbitraria. En particular, un recipiente hecho de esta composición de resina no sólo tiene buenas propiedades de barrera frente a los gases, resistencia a la humedad, conservación de aromas y propiedades de barrera para el sabor, sino que tiene también excelente resistencia a la desestratificación por impacto, y buena apariencia, especialmente buena transparencia.

10 Por lo tanto, la composición de resina de la presente invención se puede usar de manera efectiva para un recipiente de productos que tienen alta sensibilidad al oxígeno y se degradan fácilmente, en particular, alimentos, bebidas, medicamentos, cosméticos y productos similares.

REIVINDICACIONES

1.- Una composición de resina que comprende de 70 a 99,9 % en peso de una resina de poli(alcohol vinílico) (A) y de 0,1 a 30 % en peso de una resina termoplástica (B) además de la resina de poli(alcohol de vinilo) (A), en la que

5 la resina termoplástica (B) tiene un enlace doble carbono-carbono y un tipo de dos o más grupos funcionales que incluyen un heteroátomo seleccionado de un grupo de grupos polares que contienen hidrógeno activo, grupos polares que contienen nitrógeno y libres de hidrógeno activo y, grupos polares que contienen grupos epoxi o grupos tioepoxi, grupos polares que contienen grupos carbonilo o grupos tiocarbonilo, grupos polares que contienen fósforo, grupos polares que contienen M (siendo M uno cualquiera de Si, Ge, Sn y Pb), y grupos polares que contienen boro, en la que un peso molecular medio numérico de la resina termoplástica (B) es 1000 a 500000, y en la que el ritmo de absorción de oxígeno de dicha composición de resina es 0,001 ml/m² por día o superior.

2.- La composición de resina de la reivindicación 1, que comprende además una sal de metal de transición (C).

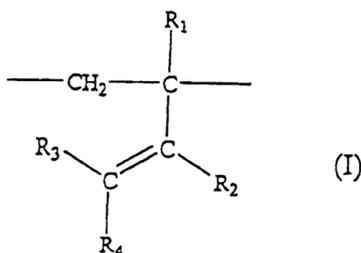
3.- Una composición de resina que comprende de 70 a 99,9% en peso de una resina de poli(alcohol vinílico) (A), de 0,1 a 30 % en peso de una resina termoplástica (B) además de la resina de poli(alcohol vinílico) (A), y una sal de metal de transición (C), en la que la resina termoplástica (B) tiene un enlace doble carbono-carbono y un tipo de dos o más grupos funcionales que incluyen un heteroátomo seleccionado de un grupo de grupos polares que contienen hidrógeno activo, grupos polares que contienen nitrógeno y libres de hidrógeno activo y, grupos polares que contienen grupos epoxi o grupos tioepoxi, grupos polares que contienen grupos carbonilo o grupos tiocarbonilo, grupos polares que contienen fósforo, grupos polares que contienen M (siendo M uno cualquiera de Si, Ge, Sn y Pb), y grupos polares que contienen boro, en la que un peso molecular medio numérico de la resina termoplástica (B) es 1000 a 500000.

4.- La composición de resina de la reivindicación 2 ó 3, en el que la sal de metal de transición (C) está contenida en una relación de 1 a 5000 ppm en términos de un elemento metálico, basado en el peso total de la resina de poli(alcohol vinílico) y la resina termoplástica (B).

5.- La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que la sal de metal de transición (C) comprende al menos un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en hierro, níquel, cobre, manganeso y cobalto.

6.- La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la resina termoplástica (B) comprende un enlace doble carbono-carbono en una relación de 0,0001 eq/g o superior.

7.- La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicha resina termoplástica (B) comprende una unidad representada por la fórmula (I)



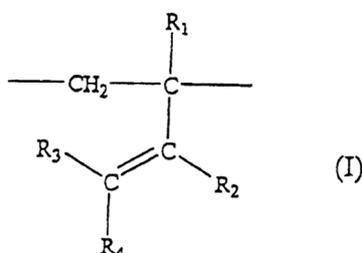
en al que R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, R₂ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilalquilo o un grupo alcoxi, R₃ y R₄ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que puede estar sustituido, -COOR₅, -OCOR₆, un grupo ciano o un átomo de halógeno, y R₅ y R₆ son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilalquilo o un grupo alcoxi.

8.- La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la resina de poli(alcohol vinílico) (A) es un copolímero de etileno-alcohol vinílico que tiene un contenido de etileno de 5 a 60 % en moles y un grado de saponificación de 90% o más.

9.- La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la diferencia en el índice de refracción entre la resina de poli(alcohol vinílico) (A) y la resina termoplástica (B) es de 0,01 o inferior.

10.- La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que las partículas de la resina termoplástica (B) están dispersas en una matriz de la resina de poli(alcohol vinílico) (A).

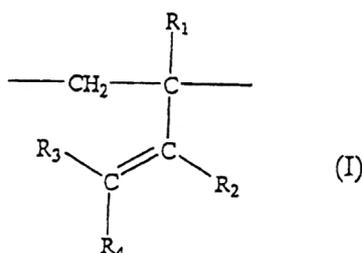
11.- Una composición de resina que comprende una resina termoplástica (B), en la que dicha resina termoplástica (B) comprende una unidad representada por la fórmula (I)



5 en al que R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, R₂ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilalquilo o un grupo alcoxi, R₃ y R₄ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que puede estar sustituido, -COOR₅, -OCOR₆, un grupo ciano o un átomo de halógeno, y R₅ y R₆ son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilalquilo o un grupo alcoxi, la resina termoplástica (B) tiene un enlace doble carbono-carbono en una relación de 0,0001 eq/g o superior, y tiene además un tipo de dos o más grupos funcionales que incluyen un heteroátomo seleccionado de un grupo de grupos polares que contienen hidrógeno activo, grupos polares que contienen nitrógeno y libres de hidrógeno activo, grupos polares que contienen grupos epoxi o grupos tioepoxi, grupos polares que contienen grupos carbonilo o grupos tiocarbonilo, grupos polares que contienen fósforo, grupos polares que contienen M (siendo M uno cualquiera de Si, Ge, Sn y Pb), y grupos polares que contienen boro, en la que un peso molecular medio numérico de la resina termoplástica (B) es 1000 a 500000, y en la que el ritmo de absorción de oxígeno de la composición de resina es 0,1 ml/m² por día o superior.

20 12.- La composición de resina de la reivindicación 11, que comprende además una sal de metal de transición (C) en una relación de 1 a 50000 ppm con respecto al elemento metálico, basado en el peso de la resina termoplástica (B).

13.- Una composición de resina que comprende una resina termoplástica (B) y una sal de metal de transición (C), en la que dicha resina termoplástica (B) comprende una unidad representada por la fórmula (I)



25 en al que R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, R₂ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilalquilo o un grupo alcoxi, R₃ y R₄ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que puede estar sustituido, -COOR₅, -OCOR₆, un grupo ciano o un átomo de halógeno, y R₅ y R₆ son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilalquilo o un grupo alcoxi, la resina termoplástica (B) tiene un enlace doble carbono-carbono en una relación de 0,0001 eq/o o superior, y tiene además un tipo de dos o más grupos funcionales que incluyen un heteroátomo seleccionado de un grupo de grupos polares que contienen hidrógeno activo, grupos polares que contienen nitrógeno y libres de hidrógeno activo, grupos polares que contienen grupos epoxi o grupos tioepoxi, grupos polares que contienen grupos carbonilo o grupos tiocarbonilo, grupos polares que contienen fósforo, grupos polares que contienen M (siendo M uno cualquiera de Si, Ge, Sn y Pb), y grupos polares que contienen boro, en la que un peso molecular medio numérico de la resina termoplástica (B) es 1000 a 500000, y en la que la sal de metal de transición (C) está contenida en una relación de 1 a 50000 ppm en términos de un elemento metálico, basado en el peso de la resina termoplástica (B).

- 14.- La composición de resina de la reivindicación 12 ó 13, en la que la sal de metal de transición (C) comprende al menos un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en hierro, níquel, cobre, manganeso y cobalto.
- 5 15.- La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en la que el grupo funcional que incluye un heteroátomo contenido en la resina termoplástica (B) es al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo carbonilo, un grupo trialkilsililo, y un grupo polar que contiene boro.
- 16.- La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en la que la resina termoplástica (B) comprende una unidad de compuesto de vinilo aromático y una unidad de compuesto de dieno.
- 10 17.- La composición de resina de la reivindicación 16, en la que la unidad de compuesto de dieno es al menos una unidad de isopreno y una unidad de butadieno.
- 18.- La composición de resina de la reivindicación 16 ó 17, en la que la unidad de compuesto de vinilo aromático es una unidad de estireno.
- 19.- La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en la que la resina termoplástica (B) es un copolímero de bloque.
- 15 20.- Una estructura multiestratificada que comprende al menos una capa hecha de la composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.
- 21.- Un recipiente multiestratificado que comprende al menos una capa hecha de la composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 y al menos una capa de poliéster termoplástico.
- 20 22.- El recipiente multiestratificado de la reivindicación 21, en el que las capas de poliéster termoplástico están dispuestas de manera que están en contacto directo con ambas superficies de la capa hecha de la composición de resina.
- 23.- El recipiente multiestratificado de la reivindicación 21 ó 22, que se obtiene por moldeo por coinyección y soplado.

Fig.1

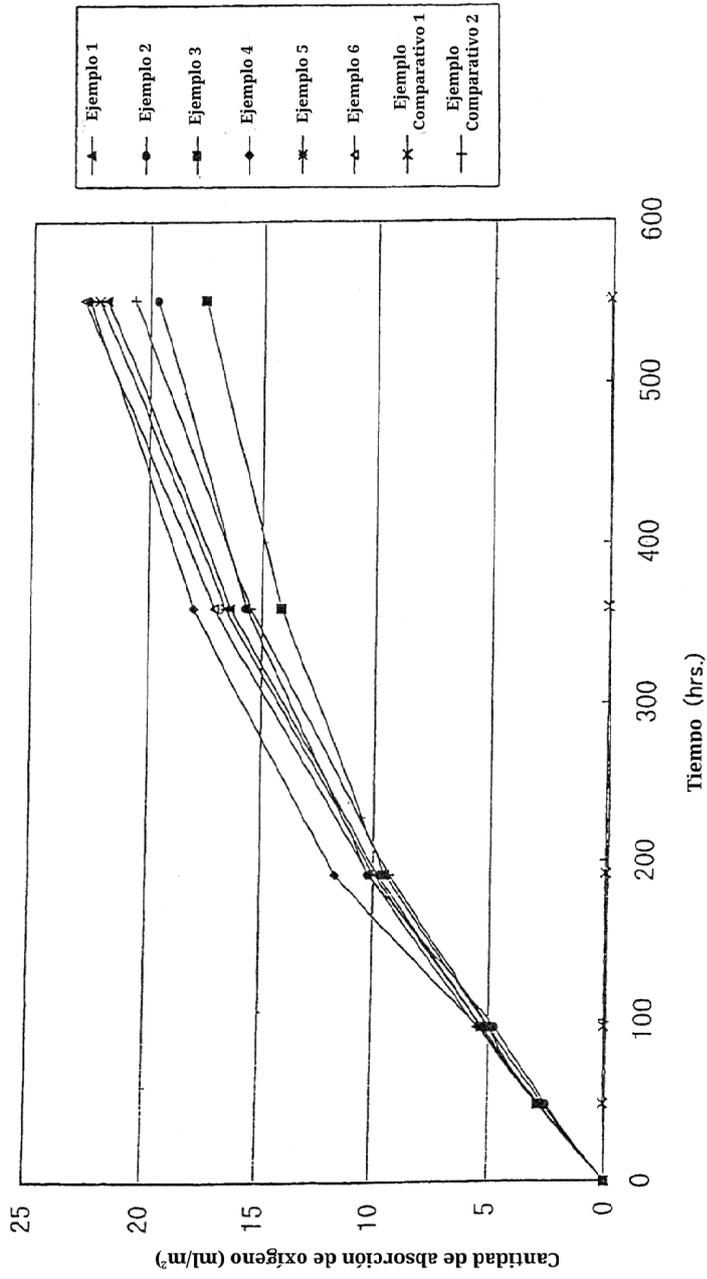


Fig.2

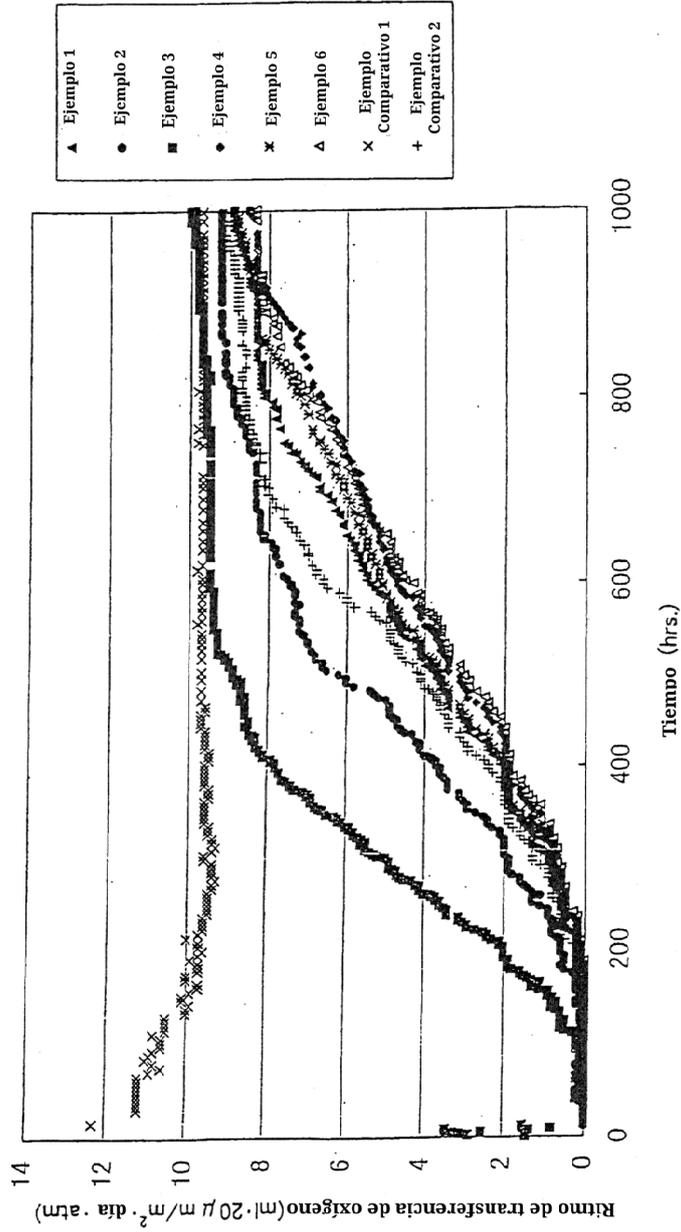


Fig.3

