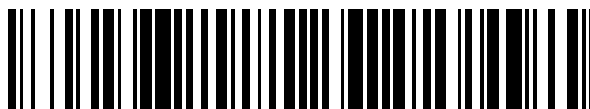


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 414 305**

51 Int. Cl.:

C08L 101/00 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
B65D 53/00 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)
B65D 81/26 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2007** **E 07742993 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013** **EP 2017308**

54 Título: **Composición de resina que absorbe oxígeno**

30 Prioridad:

28.04.2006 JP 2006126096
05.12.2006 JP 2006327682
13.12.2006 JP 2006335429

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2013

73 Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621, Sakazu Kurashiki-shi
Okayama 710-8622, JP

72 Inventor/es:

INUBUSHI, YASUTAKA;
HAYASHIBARA, TATSUHIKO;
IWASAKI, HIDEHARU;
KUROSAKI, KAZUHIRO;
YATAGAI, EMI;
WATANABE, TOMOYUKI y
KANEHARA, MIE

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 414 305 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 que absorbe oxígeno.

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina que absorbe oxígeno que tiene una absorción de oxígeno prácticamente excelente y a un producto moldeado que contiene la composición de resina.

Antecedentes de la técnica

Las resinas de barrera frente al gas tales como el copolímero de etileno-alcohol vinílico (en lo sucesivo en el presente documento abreviado en algunas ocasiones como EVOH) son materiales que tienen propiedades de barrera frente al gas oxígeno y propiedades de barrera frente al gas dióxido de carbono excelentes. Dicha resina se puede moldear en fundido y por lo tanto se usa preferentemente para un material para envases de plástico multicapa que tiene una capa de la resina laminada con una capa hecha de una resina termoplástica (poliolefina, poliéster, etc.) que tiene propiedades de resistencia a humedad, mecánicas y similares excelentes. Sin embargo, la permeabilidad al gas a través de dichas resinas de barrera frente al gas no es totalmente nula, y dichas resinas de barrera frente al gas transmiten una cantidad de gas que no se puede ignorar. Se conoce el uso de un absorbente de oxígeno para reducir la transmisión de dicho gas, en particular, oxígeno, que afecta significativamente a la calidad del contenido, o para retirar el oxígeno que ya está presente dentro de un envase en el momento de envasar su contenido.

Por ejemplo, como un absorbente de oxígeno mejorado, se ha propuesto una composición que contiene un catalizador de metal de transición y un compuesto insaturado etilénicamente (véase la Publicación de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N° 5-115776). Además, se han propuesto composiciones de resina que contienen EVOH como se ha descrito anteriormente y un absorbente de oxígeno (Publicación de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N° 2001-106866, N° 2001-106920 y N° 2002-146217). En particular, al igual que EVOH, las composiciones de resina que contienen EVOH descritas anteriormente se pueden moldear en fundido y por lo tanto se pueden usar preferentemente para diversos materiales de envasado.

Sin embargo, cuando se usa como material de envasado un absorbente de oxígeno o una composición de resina que absorbe oxígeno, como se ha mencionado anteriormente, el absorbente de oxígeno se descompone a medida que la absorción avanza, y se puede generar un olor desagradable. Por lo tanto, existen solicitudes de mejoras adicionales para aplicaciones en las que es importante el aroma. Los inventores realizaron una extensa investigación para resolver el problema que se ha descrito anteriormente, y como resultado, han llegado a la invención de una resina que absorbe oxígeno que no genera un olor desagradable (véase la Publicación de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N° 2005-187808).

Sin embargo, cuando los contenidos se almacenan durante un largo período de tiempo, es deseable, para un material de envasado, que una cantidad de absorción de oxígeno del material de envasado sea lo mayor posible, y por lo tanto, se necesita una mejora adicional de la absorción de oxígeno de los materiales que absorben oxígeno sin generar el olor desagradable que se ha descrito anteriormente. Para este fin, por ejemplo, se puede considerar el aumento de las partes a oxidar en un material que absorbe oxígeno. Es decir, se puede considerar aumentar, mediante el aumento de dobles enlaces en el material, la cantidad de posiciones alílicas (carbono del metileno o del metino adyacente a un doble enlace) que se consideran como partes a oxidar que son relativamente altamente reactivas. Sin embargo, los materiales que tienen muchos dobles enlaces en ellos son problemáticos al tener menor estabilidad y procesabilidad durante el moldeo en fundido y al ser probablemente coloreados o al generar agregación durante el moldeo. Por lo tanto, no es suficiente aumentar solamente los dobles enlaces, y existe un límite para la concentración de dobles enlaces en un material. En el procesamiento de moldeo, también sería necesario que no se produjera la adhesión de una resina a un tornillo de extrusión o similar, es decir, que las propiedades de manipulación durante el procesamiento sean excelentes. Además, en el campo de envasado de alimentos, cuando el envasado se realiza usando una película que contiene una resina que absorbe oxígeno en la resina de base, se puede necesitar la retirada inmediata del oxígeno que permanece dentro de un envase para mejorar adicionalmente la vida útil de un alimento envasado. En este caso, se necesita conseguir no solo mucha cantidad de absorción de oxígeno, sino una elevada tasa de absorción de oxígeno en un corto período de tiempo durante la etapa inicial.

Se debe considerar, como dicho procedimiento para aumentar la tasa de absorción de oxígeno, la mejora de la dispersión de la resina que absorbe oxígeno contenida en la resina de base. Sin embargo, incluso cuando la dispersión aumenta, por ejemplo, mediante la adición de un compatibilizador para reducir el tamaño medio de partícula, la tasa de absorción no siempre aumenta tanto.

Además, para materiales para envasado de alimentos, se necesitan materiales que tengan adicionalmente poco olor, alta seguridad y mayor transparencia excelentes en comparación con los productos convencionales. En particular, existen muchas solicitudes en los últimos años de materiales para envasado en retortas, y de este modo materiales que no permitan que un olor o similar se disuelva en o se transfiera a alimentos acuosos, bebidas, etc., en condiciones severas tales como las que se necesitan en el procesamiento en autoclave.

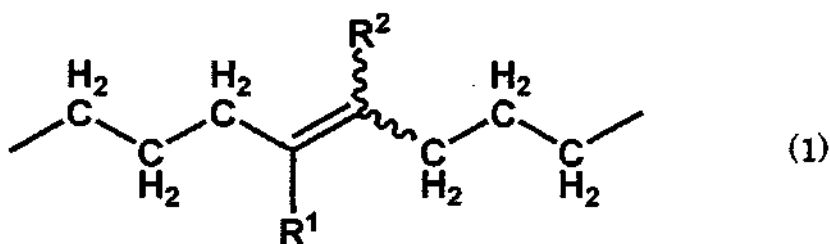
Como se ha descrito anteriormente existe una demanda de una composición de resina que absorbe oxígeno que tenga una absorbencia de oxígeno extremadamente alta que no genere olor desagradable ni provoque los diversos problemas que se han descrito anteriormente.

Divulgación de la invención

5 Una composición de resina que absorbe oxígeno de la presente invención de acuerdo con la reivindicación 1 comprende una resina termoplástica (A) que tiene dobles enlaces carbono-carbono básicamente sólo en la cadena principal, una sal de metal de transición (B) y al menos un compuesto de metal de transición (D), la cantidad de absorción de oxígeno de la resina termoplástica (A) es una cantidad de 1,6 moles o más por cada mol de doble enlace carbono-carbono.

10 En la resina termoplástica (A), los dobles enlaces carbono-carbono adyacentes están separados por tres o más metilenos.

En una realización, la resina termoplástica (A) tiene una unidad estructural como se representa mediante una fórmula (1):



15 en la que R¹ y R² son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que puede estar sustituido, un grupo arilo que puede estar sustituido, un grupo alquilarilo que puede estar sustituido, -COOR³, -OCOR⁴, un grupo ciano o un átomo de halógeno, y R³ y R⁴ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

20 En una realización, la resina termoplástica (A) es un polímero por metátesis de apertura del anillo de una olefina cíclica que tiene 7 o más átomos de carbono.

En una realización, la resina termoplástica (A) contiene un oligómero que tiene un peso molecular de 1000 o inferior con una relación de un 6 % en área o inferior en un gráfico analítico de cromatografía de permeación en gel (GPC).

25 En una realización, la resina termoplástica (A) se prepara retirando el oligómero que tiene un peso molecular de 1000 o inferior del polímero por metátesis de apertura del anillo de una olefina cíclica que tiene 7 o más átomos de carbono.

En una realización, la resina termoplástica (A) se prepara lavando el polímero por metátesis de apertura del anillo de una olefina cíclica que tiene 7 o más átomos de carbono con un disolvente que básicamente no disuelve el polímero.

En una realización, la resina termoplástica (A) tiene un peso molecular ponderado medio de 60000 o superior.

30 En una realización, una unidad estructural trans en la cadena principal de la resina termoplástica (A) representa un 40 % o superior y un 90 % o inferior del total de la resina termoplástica (A).

En una realización, la resina termoplástica (A) es polioctenileno.

En una realización, la composición de resina comprende adicionalmente un antioxidante (C).

En una realización, el antioxidante (C) está contenido en una relación de 100 a 5000 ppm basándose en el peso de la resina termoplástica (A).

35 El compuesto de metal de transición (D) es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un compuesto de titanio, un compuesto de vanadio, un compuesto de molibdeno, un compuesto de cromo, un compuesto de selenio y un compuesto de tungsteno.

En una realización, el compuesto de metal de transición (D) está contenido en una relación de 50 a 50000 ppm en términos del elemento metálico basándose en el peso de la resina termoplástica (A).

40 La sal de metal de transición (B) es al menos una sal metálica seleccionada entre el grupo que consiste en una sal de hierro, una sal de níquel, una sal de cobre, una sal de manganeso y una sal de cobalto.

En una realización, la sal de metal de transición (B) está contenida en una relación de 1 a 50000 ppm basándose en

el peso de la resina termoplástica (A).

En una realización, la composición de resina comprende adicionalmente una resina de matriz (E).

En una realización, en la composición de resina, las partículas de la resina termoplástica (A) se dispersan en una matriz de la resina de matriz (E).

- 5 En una realización, el tamaño medio de partícula de las partículas de la resina termoplástica (A) es 4 μm o inferior.

En una realización, la resina termoplástica (A) está contenida en una relación de un 30 a un 1 % en peso y la resina de matriz (E) está contenida en una relación de un 70 a un 99 % en peso, cuando se determina que el peso total de la resina termoplástica (A) y de la resina de matriz (E) es un 100 % en peso.

- 10 En una realización, la resina de matriz (E) es una resina de barrera frente al gas (E.1) que tiene una tasa de transmisión de oxígeno de 500 ml 20 $\mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm})$ o inferior con una HR de un 65 % a 20 °C.

En una realización, la resina de barrera frente al gas (E.1) es al menos una resina seleccionada entre el grupo que consiste en una resina de alcohol polivinílico, una resina de poliamida, una resina de cloruro de polivinilo y una resina de poliácridonitrilo.

- 15 En una realización, la resina de barrera frente al gas (E.1) es un copolímero de etileno-alcohol vinílico que tiene un contenido de etileno de un 5 a un 60 % en moles y un grado de saponificación de un 90 % o superior.

En una realización, la composición de resina comprende adicionalmente un compatibilizador (F).

- 20 En una realización, la resina termoplástica (A) está contenida en una relación de un 29,9 a un 1 % en peso, la resina de matriz (E) está contenida en la relación de un 70 a un 98,9 % en peso, y el compatibilizador (F) está contenido en una relación de un 29 a un 0,1 % en peso, cuando se determina que el peso total de la resina termoplástica (A), la resina de matriz (E) y el compatibilizador (F) es un 100 % en peso.

La presente invención incluye un producto moldeado que comprende la composición de resina que se ha descrito anteriormente.

La presente invención incluye una estructura multicapa que comprende una capa hecha con la composición de resina que se ha descrito anteriormente.

- 25 La presente invención incluye un envase multicapa que comprende una capa hecha con la composición de resina que se ha descrito anteriormente.

La presente invención incluye un envase multicapa hecho con una película multicapa que tiene un espesor total de 300 μm o inferior, en el que la película multicapa comprende una capa hecha con la composición de resina que se ha descrito anteriormente.

- 30 La presente invención incluye un envase multicapa que comprende una capa hecha con la composición de resina que se ha descrito anteriormente y una capa de poliéster termoplástico.

La presente invención incluye una tapa que comprende un cuerpo de tapa que está provisto con una junta hecha con la composición de resina que se ha descrito anteriormente.

- 35 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de resina que absorbe oxígeno que tiene excelente absorbencia de oxígeno y que no genera un olor desagradable como resultado de la absorción de oxígeno.

- 40 De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar una composición de resina que tiene una alta tasa inicial de absorción de oxígeno además de las propiedades que se han descrito anteriormente. Además, de acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar una composición de resina que tiene buenas propiedades de manipulación durante el procesamiento, experimenta poca coloración y generación de gel durante el moldeo, y que tiene una transparencia excelente además de las propiedades que se han descrito anteriormente. Además, de acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar una composición de resina que absorbe oxígeno que no genera un olor desagradable incluso cuando se somete a procesamiento en presencia de agua caliente, tal como un procesamiento en autoclave.

- 45 Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un producto moldeado que contiene la composición de resina que tiene las propiedades excelentes que se han descrito anteriormente, por ejemplo, una película multicapa, un envase multicapa o similar que contiene una capa hecha con la composición de resina. En particular, un envase obtenido usando la composición que se ha descrito anteriormente es de uso como un envase para artículos de almacenamiento tales como alimentos y cosméticos que son susceptibles a la degradación por oxígeno y cuyo sabor es importante. Un material de envasado hecho con la composición de resina de la presente invención
50 presenta la ventaja de no permitir que un olor o similar se transfiera a o se disuelva en los alimentos acuosos,

bebidas o similares contenidos en él incluso cuando el material de envasado se somete a procesamiento en condiciones severas, tales como el procesamiento en autoclave. De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar la composición de resina que tiene una gran función de retirada de oxígeno y, de este modo, la composición de resina que es útil como un absorbente de oxígeno fácil de manejar.

5 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es un gráfico en el que se representan las cantidades de absorción de oxígeno de las láminas de los Ejemplos 1.1 y 1.2 y de los Ejemplos Comparativos 1.1, 1.2 y 1.4 en una atmósfera con una HR de un 100 % a 60 °C en función del tiempo.

10 La Figura 2 es un gráfico en el que se representan las cantidades de absorción de oxígeno de las láminas de los Ejemplos 2.1 y 2.2 y de los Ejemplos Comparativos 2.1 a 2.6 en una atmósfera con una HR de un 100 % a 60 °C en función del tiempo.

La Figura 3 es un gráfico en el que se representan las cantidades de absorción de oxígeno de las láminas de los Ejemplos 2.1 y 2.2 y de los Ejemplos Comparativos 2.1 a 2.6 en una atmósfera con una HR de un 100 % a 23 °C en función del tiempo.

15 La Figura 4 es un gráfico en el que se representan las cantidades de absorción de oxígeno de las películas de los Ejemplos 3.1 a 3.4 y de los Ejemplos Comparativos 3.1 a 3.6 en una atmósfera con una HR de un 100 % a 60 °C en función del tiempo.

La Figura 5 es un gráfico en el que se representan las cantidades de absorción de oxígeno de las películas de los Ejemplos 3.1 a 3.4 y de los Ejemplos Comparativos 3.1 a 3.6 en una atmósfera con una HR de un 100 % a 23 °C en función del tiempo.

La Figura 6 es un gráfico en el que se representan las cantidades de absorción de oxígeno de las películas de los Ejemplos 4.1 a 4.7 y de los Ejemplos Comparativos 4.1 a 4.4 en una atmósfera con una HR de un 100 % a 60 °C en función del tiempo.

20 La Figura 7 es un gráfico en el que se representan las cantidades de absorción de oxígeno de las películas de los Ejemplos 12.1 y 12.2 y del Ejemplo de Referencia 5 en una atmósfera con una HR de un 100 % a 23 °C en función del tiempo.

Mejor modo de realizar la invención

En la presente memoria descriptiva, la expresión "que neutraliza" oxígeno se refiere a que absorbe o que consume oxígeno o que reduce la cantidad del mismo de un entorno dado.

30 La composición de resina que absorbe oxígeno de la presente invención contiene una resina termoplástica (A) que tiene dobles enlaces carbono-carbono básicamente sólo en la cadena principal y una sal de metal de transición (B), y las propiedades de la resina termoplástica (A) son que la cantidad de absorción de oxígeno es de 1,6 moles o más por cada mol de doble enlace carbono-carbono de la resina termoplástica (A). La composición de resina que absorbe oxígeno de la presente invención puede contener adicionalmente, si fuera necesario, un antioxidante (C), una resina de matriz (E), un compatibilizador (F), otras resinas termoplásticas (G), diversos aditivos, etc. Estos componentes se describirán a continuación en series.

(1) Resina termoplástica (A) que tiene dobles enlaces carbono-carbono básicamente sólo en la cadena principal

(1.1) Estructura y propiedades de la resina termoplástica (A)

40 La composición de resina de la presente invención contiene una resina termoplástica (A) que tiene dobles enlaces carbono-carbono básicamente sólo en la cadena principal (en lo sucesivo en el presente documento se puede mencionar simplemente como resina termoplástica (A), resina (A) o similares). En el presente documento, la expresión, la resina termoplástica (A) "tiene dobles enlaces carbono-carbono básicamente sólo en la cadena principal", se refiere a que los dobles enlaces carbono-carbono presentes en la cadena principal de la resina termoplástica (A) representan un 90 % o superior, y los dobles enlaces carbono-carbono presentes en las cadenas laterales representan un 10 % o inferior, del total de los dobles enlaces carbono-carbono dentro de la molécula. Los dobles enlaces carbono-carbono presentes en las cadenas laterales representan preferentemente un 7 % o inferior, y más preferentemente un 5 % o inferior.

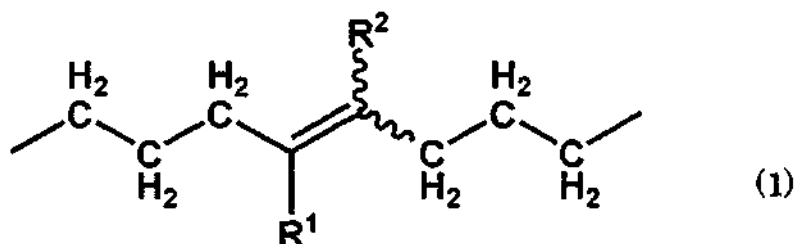
Ya que la resina termoplástica (A) tiene dobles enlaces carbono-carbono dentro de su molécula, la resina termoplástica (A) puede reaccionar de forma eficaz con oxígeno, y como resultado, se puede obtener una función de neutralización de oxígeno (función que absorbe oxígeno). La expresión "dobles enlaces carbono-carbono" usado en el presente documento no incluye los dobles enlaces contenidos en un anillo aromático. La expresión "doble enlace" usado en el presente documento se refiere a "doble enlace carbono-carbono" a menos que se especifique lo contrario.

55 En la resina termoplástica (A), la cantidad de absorción de oxígeno es de 1,6 moles o superior y de 10 moles o inferior por cada mol de dobles enlaces en la resina termoplástica (A), preferentemente 1,8 moles o superior y 8,0 moles o inferior, más preferentemente 2,0 moles o superior y 7,0 moles o inferior, incluso más preferentemente 2,5 moles o superior y 6,0 moles o inferior, y de forma particularmente preferente 3,0 moles o superior y 5,0 moles o inferior. En el presente documento, la expresión "cantidad de absorción de oxígeno" se refiere a un valor calculado a

partir de la cantidad de absorción de oxígeno cuando la resina termoplástica (A) se procesa en una lámina con un espesor de 100 μm y se deja reposar durante 14 días en una condición con una HR de un 100 % a 60 °C de acuerdo con el procedimiento que se describe a continuación en el Ejemplo 1.1.

La cantidad de dobles enlaces carbono-carbono contenidos en la resina termoplástica (A) es preferentemente de 0,001 mol/g a 0,020 mol/g, más preferentemente de 0,005 mol/g a 0,018 mol/g, e incluso más preferentemente de 0,007 mol/g a 0,012 mol/g. Cuando la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono contenidos es inferior a 0,001 mol/g, la función de neutralización de oxígeno de la composición de resina resultante puede ser insuficiente, y cuando la cantidad es de 0,020 mol/g o superior, el producto moldeado de la composición que contiene la resina termoplástica (A) cuando se moldea se puede colorear o agregar.

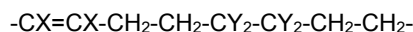
La resina termoplástica (A) es una en la que cada doble enlace contenido en ella está separado por tres o más metilenos. Los ejemplos de dicha resina termoplástica incluyen preferentemente una resina que tiene la unidad representada mediante una fórmula (1) que sigue a continuación.



En la fórmula, R^1 y R^2 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que puede estar sustituido, un grupo arilo que puede estar sustituido, un grupo alquilarilo que puede estar sustituido, $-\text{COOR}^3$, $-\text{OCOR}^4$, un grupo ciano o un átomo de halógeno, y R^3 y R^4 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

El número de átomos de carbono del grupo alquilo es preferentemente de 1 a 5. El número de átomos de carbono del grupo arilo es preferentemente de 6 a 10. El número de átomos de carbono del grupo alquilarilo es preferentemente de 7 a 11. Los ejemplos del grupo alquilo incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, grupo propilo y un grupo butilo. Un ejemplo del grupo arilo incluye un grupo fenilo. Un ejemplo del grupo alquilarilo incluye un grupo toliilo. Un ejemplo de átomos de halógeno incluye un átomo de cloro.

Los ejemplos de la resina termoplástica (A) que tienen la unidad representada mediante la fórmula (1) anterior incluyen polioctenileno, un producto de polimerización por apertura del anillo obtenido por hidrogenación de dímero de isopreno y similares. Además, se pueden usar polipentenileno, polihexenileno, poliheptenileno y similares. El producto de polimerización por apertura del anillo obtenido por hidrogenación del dímero de isopreno se puede representar mediante la siguiente fórmula:



en la que uno de los dos grupos X es un grupo metilo y el otro es un átomo de hidrógeno, y uno de los cuatro grupos Y es un grupo metilo y los tres grupos Y restantes son átomos de hidrógeno.

La resina termoplástica (A) puede contener diversos grupos hidrófilos. "Grupos hidrófilos" como se usa en el presente documento se refieren a un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo amino, un grupo aldehído, un grupo carboxilo, un grupo epoxi, un grupo éster, un grupo anhídrido de ácido carboxílico, un grupo polar que contiene boro (por ejemplo, un grupo de ácido borónico, un grupo de éster de ácido borónico, un grupo de anhídrido de ácido borónico y un grupo boronato) y similares. Estos grupos pueden estar presentes en cualquier parte de la resina. Por ejemplo, en una resina que tiene la unidad de la fórmula (1) anterior, estos grupos pueden estar contenidos en las unidades distintas a las de la fórmula (1) anterior o en R^1 o R^2 en la unidad anterior.

Como se ha descrito anteriormente, cuando cada doble enlace está separado por tres o más metilenos, la cantidad de absorción de oxígeno es particularmente elevada.

Generalmente, para la absorción eficiente de oxígeno, es necesario que los sitios del carbono alílico en la resina se oxiden rápidamente, y por tanto se considera suficiente que los dobles enlaces estén separados entre sí por dos metilenos. Sin embargo, por ejemplo, en el caso en el que los dobles enlaces estén separados el uno del otro por dos metilenos o menos, por ejemplo, polibutadieno, la cantidad de absorción de oxígeno por cada mol de dobles enlaces es inferior a 1,6 moles. En contraste, los inventores han descubierto que en el caso de una resina en la que los dobles enlaces estén separados entre sí por tres o más metilenos, se pueden absorber 1,6 moles o más de oxígeno, aunque la cantidad de dobles enlaces por unidad de peso sea inferior a la de polibutadieno.

Un peso molecular ponderado medio de la resina termoplástica (A) está preferentemente en el intervalo de 1000 a

500000, más preferentemente de 10000 a 250000, e incluso más preferentemente de 60000 a 200000. El peso molecular ponderado medio se determinó usando cromatografía de permeación en gel (GPC) y se calculó en términos de poliestireno. Cuando el peso molecular ponderado medio de la resina termoplástica (A) es inferior a 1000 o superior a 500000, la procesabilidad del molde y las propiedades de manipulación de la composición de resina resultante pueden ser mediocres, y las propiedades mecánicas tales como la resistencia o la elongación pueden disminuir cuando se transforma en un producto moldeado. Además, cuando la resina termoplástica (A) se mezcla con una resina de matriz (E) que se describirá a continuación, la dispersión se reduce, y como resultado, el rendimiento de la neutralización de oxígeno se reduce y las propiedades de la resina de matriz (E) pueden no estar lo suficientemente presentes (por ejemplo, las propiedades de barrera frente al gas son insuficientes).

El oligómero que tiene un peso molecular de 1000 o inferior está contenido en la resina termoplástica (A) en una cantidad de un 6 % o inferior preferentemente. La cantidad de oligómero que tiene un peso molecular de 1000 o inferior se calculó dividiendo el área de la parte correspondiente al peso molecular de 1000 o inferior en términos del poliestireno entre el área total del pico en un gráfico de GPC. Generalmente, cuando se produce un polímero mediante polimerización por metátesis de apertura del anillo, se produce un oligómero (compuesto de bajo peso molecular) en una relación definida. Por lo tanto, es preferible seleccionar como la resina termoplástica (A) una resina que tenga un bajo contenido de oligómero, o reducir el contenido de oligómero mediante el procedimiento que se describe a continuación.

El oligómero que tiene un peso molecular de 1000 o inferior está contenido en la resina termoplástica (A) preferentemente en una cantidad de un 4 % o inferior, y más preferentemente de un 2 % o inferior. El oligómero que tiene un peso molecular de 1000 o inferior se puede disolver con alta probabilidad después de un contacto con agua, alcohol o similar. Por lo tanto, reduciendo la cantidad de este oligómero, por ejemplo, cuando la resina termoplástica (A) se dispersa en otro polímero, la disolución (flujo hacia fuera) del oligómero se reduce significativamente. Además, en el caso en el que se usa la composición de la presente invención como material de envasado, cuando una composición se somete a tratamientos a alta temperatura después del moldeo (tratamiento en autoclave) con agua, la transferencia del oligómero en agua es significativamente menor que cuando se usan productos convencionales. Esto se puede confirmar por un olor reducido en el agua.

Es preferible un contenido de oligómero menor en vista del olor o similar. Sin embargo, la extrema reducción en el contenido del oligómero complica el procedimiento de producción, y por lo tanto un contenido práctico de oligómero es de un 0,5 % a un 6 %, y de un 1 % a un 6 % si se enfatiza más la utilidad.

La resina termoplástica (A) contenida en la composición de la presente invención tiene una unidad estructural trans en una relación de un 40 % a un 90 %, y preferentemente de un 50 % a un 85 %. Aquí, la expresión "unidad estructural trans" se refiere a una unidad, cuando se hace hincapié en un doble enlace presente en la cadena principal de la resina termoplástica (A), que incluye este doble enlace, y en esta unidad, la cadena de carbono que constituye la cadena principal mediante este doble enlace está en la configuración trans. La cadena principal de la resina termoplástica (A) está compuesta de esta configuración trans y una "unidad estructural cis" en la que una cadena de carbono que constituye la cadena principal está en la configuración cis.

Para el nivel de olor como resultado de la absorción de oxígeno de la resina termoplástica (A), no existe mucha diferencia basándose en la relación entre la unidad estructural trans que se ha descrito anteriormente y la unidad estructural cis contenida en ella. Sin embargo, cuando se usa una resina termoplástica (A) que tiene la unidad estructural trans en el intervalo que se ha descrito anteriormente, la resina termoplástica (A) presenta suficiente fluidez durante la formación en caliente, y por lo tanto se pueden alcanzar ventajas tales como un amplio intervalo del control de la temperatura y excelentes propiedades de manipulación. Cuando la relación de la unidad estructural trans es inferior a la del intervalo que se ha descrito anteriormente, la fluidez durante el calentamiento se vuelve elevada y el intervalo del control de temperatura se hace estrecho, y por lo tanto la resina se puede adherir al tornillo de la extrusora. Cuando la relación de la unidad estructural trans es superior a la del intervalo que se ha descrito anteriormente, la absorbencia de oxígeno tiende a estar ligeramente afectada.

Ya que la relación entre la unidad estructural trans y la unidad estructural cis contenida varía dependiendo de la estructura de un monómero de partida, se recomienda el uso un disolvente y un catalizador en una reacción de polimerización, etc., para seleccionar una resina termoplástica (A) que tiene una unidad estructural trans en el intervalo que se ha descrito anteriormente. Un procedimiento de producción preferente de dicha resina termoplástica (A) se describirá a continuación.

Como se ha descrito anteriormente, la resina termoplástica (A) tiene dobles enlaces carbono-carbono básicamente solo en la cadena principal. Por lo tanto, incluso cuando los dobles enlaces o los sitios del carbono alílico de los mismos están parcialmente oxidados o se escinden mediante una reacción con oxígeno, es probable que no se genere un fragmento de bajo peso molecular a pesar de la escisión de los dobles enlaces en una cadena lateral. Por lo tanto, la generación de productos de descomposición que tienen bajo peso molecular es muy baja. Alguno de los productos de descomposición que tienen bajo peso molecular puede ser una sustancia de olor desagradable, y como dichos productos de descomposición no se generan, no se genera olor desagradable. Por otro lado, cuando se usa una resina termoplástica que tiene dobles enlaces carbono-carbono en cadenas laterales, aunque no es problemática en la absorbencia de oxígeno, se generan los productos de descomposición que tienen bajo peso

molecular como se ha descrito anteriormente debido a la escisión de dobles enlaces en las cadenas laterales. Por lo tanto, se emite un olor desagradable, y la atmósfera ambiental se puede ver afectada de forma significativa.

Cuando se usa como resina termoplástica (A) una resina en la que los dobles enlaces están separados entre sí por tres o más metilenos, se consigue una alta absorbencia de oxígeno incluso cuando la relación de dobles enlaces contenidos en la molécula es baja.

La resina termoplástica (A) puede ser de una sola resina o una mezcla de una pluralidad de resinas.

(1.2) Producción de la resina termoplástica (A)

Un procedimiento para producir la resina termoplástica (A) no está particularmente limitado. Por ejemplo, la resina se puede producir de acuerdo con un procedimiento en el que una compuesto de dieno de la cadena que tiene una olefina en ambos extremos y que tiene 9 o más átomos de carbono está sometida a polimerización por metátesis de dieno no cíclico, un procedimiento en el que una olefina cíclica que tiene 7 o más átomos de carbono se somete a polimerización por metátesis de apertura del anillo, o procedimientos similares. Entre los procedimientos que se han descrito anteriormente, es particularmente eficaz el procedimiento de polimerización por metátesis con apertura del anillo de una olefina cíclica porque no genera un producto secundario de etileno, y de este modo el procedimiento de producción del mismo no es complicado. La resina se puede obtener, por ejemplo, por polimerización de la olefina cíclica en un disolvente inerte, si fuera necesario, en presencia de un catalizador de la polimerización, agente de transferencia de cadena, etc.

La preparación de la resina termoplástica (A) de acuerdo con el procedimiento de polimerización por metátesis con apertura del anillo se describirá a continuación.

(1.2.1) Olefinas cíclicas

Las olefinas cíclicas que tienen 7 o más átomos de carbono que pueden ser materiales de partida de la resina termoplástica (A) no están particularmente limitados, e incluyen los siguientes compuestos: ciclomonoenos tales como ciclohepteno, cicloocteno, ciclononeno, ciclodeceno, y norborneno; ciclodienos tales como ciclooctadieno, ciclodecadieno, norbornadieno, y dicitlopentadieno; ciclotrienos tales como ciclododecatrieno. Estos compuestos pueden tener sustituyentes tales como un grupo alcoxi, un grupo carbonilo, un grupo alcocixarbonilo, un átomo de halógeno, y similares. En particular, el cicloocteno es preferible desde el punto de vista de disponibilidad, economía y uso como un absorbente de oxígeno.

(1.2.2) Catalizadores para polimerización y agentes de transferencia de cadena

Los ejemplos del catalizador para la polimerización por metátesis con apertura del anillo que se ha descrito anteriormente (x) incluyen un catalizador (x-1) que contiene un haluro de metal de transición como el ingrediente principal y un catalizador complejo de carbeno y metal de transición (x-2). El catalizador (x-1) contiene un haluro de metal de transición como ingrediente principal y un compuesto organometálico distinto de un metal de transición como cocatalizador.

Un haluro de metal de transición contenido en el catalizador (x-1) (en lo sucesivo en el presente documento mencionado en algunas ocasiones como el catalizador (x-1) o similar) que contiene un haluro de metal de transición como el ingrediente principal es un haluro de un metal de transición de los grupos 4 a 8 de la tabla periódica. Dichos haluros de metal de transición incluyen los siguientes compuestos: haluros de molibdeno tales como MoBr_2 , MoBr_3 , MoBr_4 , MoCl_4 , MoCl_5 , MoF_4 , MoOCl_4 , y MoOF_4 ; haluros de tungsteno tales como WBr_2 , WCl_2 , WBr_4 , WCl_4 , WCl_5 , WCl_6 , WF_4 , WI_2 , WOBr_4 , WOCl_4 , WOF_4 , y $\text{WCl}_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)_2$; haluros de vanadio tales como VOCl_3 , y VOBr_3 ; haluros de titanio tales como TiCl_4 y TiBr_4 .

Los ejemplos específicos de los compuestos organometálicos que se han descrito anteriormente que funcionan como cocatalizador incluyen los siguientes compuestos: compuestos de organoaluminio tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, trifenilaluminio, tribencilaluminio, monocloruro de dietilaluminio, monocloruro de di-n-butilaluminio, monoyoduro de dietilaluminio, monohidruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dicloruro de etilaluminio, metil aluminóxano, e isobutil aluminóxano; compuestos de organoestaño tales como tetrametilestaño, dietildimetilestaño, tetraetilestaño, dibutildietilestaño, tetrabutilestaño, tetraoctilestaño, fluoruro de trioctilestaño, cloruro de trioctilestaño, bromuro de trioctilestaño, yoduro de trioctilestaño, difluoruro de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dibromuro de dibutilestaño, diyoduro de dibutilestaño, trifluoruro de butilestaño, tricloruro de butilestaño, tribromuro de butilestaño, y triyoduro de dibutilestaño; compuestos de organolitio tales como metillitio, etillitio, n-butilitio, sec-butilitio, y fenillitio; compuestos de organosodio tales como n-pentilsodio; compuestos de organomagnesio tales como yoduro de metilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, bromuro de n-propilmagnesio, cloruro de terc-butilmagnesio, y cloruro de arilmagnesio; compuestos de organocinc tales como dietilcinc; compuestos de organocadmio tales como dietilcadmio; compuestos de organoboro tales como trimetilboro, trietilboro, tri-n-butilboro, trifenilboro, tris(perfluorofenil)boro, tetraquis(perfluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, y tetraquis(perfluorofenil)borato de tritilo y similares.

El catalizador de complejo de carbeno y metal de transición (x-2) es un compuesto complejo de carbeno y un metal

de transición de los grupos 4 a 8 de la tabla periódica, y los ejemplos del mismo incluyen catalizadores de complejo de carbeno y tungsteno, catalizadores de complejo de carbeno y molibdeno, catalizadores de complejo de carbeno renio, y catalizadores de complejo de carbeno y rutenio.

- 5 Los ejemplos específicos de catalizadores de complejo de carbeno y tungsteno como se ha mencionado anteriormente incluyen los siguientes compuestos: $W(N-2,6-Pr_2C_6H_3)(CHBu^t)(OBu^t)_2$, $W(N-2,6-Pr_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$, $W(N-2,6-Pr_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe(CF_3)_2)_2$, $W(N-2,6-Pr_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OBu^t)_2$, $W(N-2,6-Pr_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2CF_3)_2$, y $W(N-2,6-Pr_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe(CF_3)_2)_2$.

- 10 Los ejemplos específicos de catalizadores de complejo de carbeno y molibdeno como se ha mencionado anteriormente incluyen los siguientes compuestos: $Mo(N-2,6-Pr_2C_6H_3)(CHBu^t)(OBu^t)_2$, $Mo(N-2,6-Pr_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$, $Mo(N-2,6-Pr_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe(CF_3)_2)_2$, $Mo(N-2,6-Pr_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OBu^t)_2$, $Mo(N-2,6-Pr_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2CF_3)_2$, $Mo(N-2,6-Pr_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe(CF_3)_2)_2$, $Mo(N-2,6-Pr_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(BIFEN)$, y $Mo(N-2,6-Pr_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(BINO)(THF)$.

- 15 Los ejemplos específicos de catalizadores de complejo de carbeno y renio que se han mencionado anteriormente incluyen los siguientes compuestos: $Re(CBu^t)(CHBu^t)(O-2,6-Pr_2C_6H_3)_2$, $Re(CBu^t)(CHBu^t)(O-2-Bu^tC_6H_4)_2$, $Re(CBu^t)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$, $Re(CBu^t)(CH-Bu^t)(OCMe(CF_3)_2)_2$, y $Re(CBu^t)(CHBu^t)(O-2,6-Me_2C_6H_3)_2$.

- 20 Además, los ejemplos específicos de catalizadores de complejo de carbeno y rutenio que se han mencionado anteriormente incluyen los siguientes compuestos: complejos de carbeno y rutenio en los que un compuesto de carbeno que contiene heteroátomo y un compuesto neutro dador de electrones están unidos tales como dicloruro de benciliden(1,3-dimesitilimidazolidin-2-iliden)(triciclohexilfosfina) rutenio, dicloruro de (1,3-dimesitilimidazolidin-2-iliden)(3-metil-2-buten-1-iliden)(triciclopentilfosfina) rutenio, dicloruro de benciliden(1,3-dimesitiloctahidrobenzoimidazol-2-iliden)(triciclohexilfosfina) rutenio, dicloruro de benciliden[1,3-di(1-feniletíl)-4-imidazolin-2-iliden](triciclohexilfosfina) rutenio, dicloruro de benciliden(1,3-dimesitil-2,3-dihidrobenzoimidazol-2-iliden)(triciclohexilfosfina) rutenio, dicloruro de benciliden(triciclohexilfosfina)(1,3,4-trifenil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-1,2,4-triazol-5-iliden) rutenio, dicloruro de (1,3-diisopropilhexahidropirimidin-2-iliden) (etoximetileno)(triciclohexilfosfina) rutenio, y dicloruro de benciliden(1,3-dimesitilimidazolidin-2-iliden)piridina rutenio; complejos de carbeno y rutenio en los que dos compuestos de carbeno que contienen dos heteroátomos están unidos tales como dicloruro de bencilidenbis(1,3-diciclohexilimidazolidin-2-iliden) rutenio, y dicloruro de bencilidenbis(1,3-diisopropil-4-imidazolin-2-iliden) rutenio; dicloruro de (1,3-climesitilimidazolidin-2-iliden)(fenilviniliden)(triciclohexilfosfina) rutenio; dicloruro de (t-butil-viniliden)(1,3-diisopropil-4-imidazolin-2-iliden)(triciclopentilfosfina) rutenio; y dicloruro de bis(1,3-diciclohexil-4-imidazolin-2-iliden)fenilviniliden rutenio.

Estos catalizadores de polimerización por metátesis con apertura del anillo se pueden usar solos o en una combinación de dos o más. Entre estos catalizadores, es preferible el uso de un catalizador de complejo de carbeno y metal de transición (x-2) ya que no necesita un cocatalizador y es altamente activo, y es particularmente preferente el uso de un catalizador de complejo de carbeno y rutenio en vista del catalizador residual en el polímero.

- 35 La cantidad a usar del catalizador de la reacción de metátesis está en el intervalo de catalizador:monómero de olefina cíclica = de 1:100 a 1:2000000, preferentemente de 1:500 a 1:1000000, y más preferentemente de 1:1000 a 1:700000, como relación molar de catalizador a monómero de olefina cíclica sometido a polimerización. Cuando la cantidad de catalizador es demasiado grande, es difícil la retirada del catalizador después de la reacción, y cuando la cantidad de catalizador es demasiado pequeña, la actividad de polimerización puede ser insuficiente.

- 40 No existe limitación particular con respecto a los agentes de transferencia de cadena, y se pueden usar α -olefinas tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, y 1-octeno; y se pueden usar olefinas internas tales como 2-buteno, 2-penteno, 2-hexeno, 3-hexeno, 2-hepteno, 3-hepteno, 2-octeno, 3-octeno, y 4-octeno. Estos agentes de transferencia de cadena pueden estar sustituidos con un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo acilo, un grupo carbonilo y un grupo alcóxicarbonilo, un átomo de halógeno, etc. Estos agentes de transferencia de cadena se pueden usar solos o como una mezcla de los mismos.

No existe ninguna limitación en particular con respecto a la cantidad a usar de agentes de transferencia de cadena en la medida en la que se pueda producir en la polimerización un polímero que tiene un peso molecular suficiente. Por ejemplo, la cantidad está en el intervalo de olefina cíclica:agente de transferencia de cadena = de 1000:1 a 20:1, y más preferentemente de 800:1 a 50:1, como relación molar del agente de transferencia de cadena a olefina cíclica.

- 50 (1.2.3) Síntesis de la resina termoplástica (A)

La resina termoplástica (A) se puede obtener mediante la realización de polimerización por metátesis con apertura del anillo de la olefina cíclica que se ha descrito anteriormente en un disolvente inerte, si fuera necesario, en presencia de un catalizador de polimerización, un agente de transferencia de cadena, etc., como se ha descrito anteriormente. Como alternativa, la resina se puede obtener mediante un procedimiento de realización de polimerización por metátesis de dieno no cíclico usando un compuesto dieno de tipo cadena que tiene una olefina en ambos extremos como monómero de partida.

Los disolventes inertes, como se ha mencionado anteriormente, no están particularmente limitados, y se pueden

usar hidrocarburos alifáticos saturados tales como hexano, heptano, octano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, cicloheptano, y ciclooctano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, y mesitileno; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, y tetracloruro de carbono; y éteres tales como éter dietílico, tetrahidrofurano, y 1,4-dioxano. En vista de una fácil retirada del disolvente y de operabilidad, se usan preferentemente hidrocarburos alifáticos saturados.

La cantidad de disolvente a usar tampoco está particularmente limitada, y normalmente está en el intervalo de 1 a 1000 veces en peso, preferentemente de 2 a 200 veces en peso, y más preferentemente de 3 a 100 veces en peso, en relación con la olefina cíclica a usar.

La temperatura para realizar la polimerización por metátesis con apertura del anillo no se puede especificar ya que varía dependiendo del tipo y de la cantidad del disolvente a usar, pero la polimerización normalmente se realiza en el intervalo de temperatura de -78 °C a 200 °C, y preferentemente de 10 °C a 150 °C. La polimerización se realiza preferentemente en una atmósfera de gas inerte.

Cuando la resina termoplástica (A) es polioctenileno, un ejemplo de un procedimiento de producción es como sigue a continuación. El polioctenileno se puede sintetizar mediante un procedimiento de realización de una polimerización por metátesis con apertura del anillo, usando como monómero de materia prima cicloocteno y el catalizador que se ha descrito anteriormente, o mediante un procedimiento de realización de polimerización por metátesis de dieno no cíclico, usando como monómero de materia prima 1,9-decadieno y el mismo catalizador. Específicamente, se puede usar el catalizador que se ha descrito anteriormente tal como, por ejemplo, dicloruro de benciliden(1,3-dimesitilimidazolidin-2-iliden)(triciclohexilfosfina) rutenio. La polimerización se puede realizar sin ningún disolvente, y se usa el disolvente que se ha descrito anteriormente, si fuera necesario. La polimerización se realiza normalmente en el intervalo de temperatura de -78 a 200 °C, normalmente en 72 horas, dependiendo del punto de fusión y del punto de ebullición del disolvente usado.

(1.2.4) Control de la relación de la unidad estructural trans en la preparación de la resina termoplástica (A)

La relación de "unidad estructural trans" y "unidad estructural cis" contenida en la resina termoplástica (A) obtenida mediante los diversos procedimientos que se han descrito anteriormente varía dependiendo de las condiciones de polimerización tales como catalizador, disolvente, intensidad de agitación, temperatura, etc. Por lo tanto, es preferible obtener la resina termoplástica (A) que contiene la unidad estructural de transformador que se ha descrito anteriormente en una relación de un 40 % a un 90 % controlando adecuadamente las condiciones de polimerización.

Cuando se usa un catalizador complejo de carbeno y rutenio, también se puede aumentar la relación de la unidad estructural trans debido a la isomerización de dobles enlaces al continuar con la agitación calentando después de la finalización de la reacción de polimerización en la producción de la resina termoplástica (A). Esta reacción de isomerización se puede acelerar añadiendo un alcohol tal como metanol, etanol, propanol, e isopropanol.

(1.2.5) Control de la cantidad de oligómero en la resina termoplástica (A)

En la presente invención, es preferible que la cantidad de oligómero que tiene un peso molecular de 1000 o inferior sea un 6 % en peso o inferior como se ha descrito anteriormente. En relación con la resina termoplástica (A) obtenida mediante la polimerización por metátesis con apertura del anillo que se ha descrito anteriormente, se producen inevitablemente los oligómeros, es decir, dímero a decámero de olefina cíclica, que es un monómero de materia prima, y es difícil suprimir la producción de este oligómero. Por lo tanto, se recomienda retirar estos oligómeros.

No existe ninguna limitación en particular con respecto a los procedimientos de retirada de oligómeros. Por ejemplo, se puede usar un procedimiento de introducción de un gas inerte tal como nitrógeno mientras se calienta, un procedimiento de calentamiento a alto vacío, y un procedimiento de realización de una retirada azeotrópica con un disolvente azeotrópico tal como agua después de la finalización de la polimerización y de la retirada del catalizador y del disolvente.

Además, los oligómeros se pueden retirar mediante la realización de desolvatación para retirar un catalizador y un disolvente después de la finalización de la polimerización, procesando la resina en hebras, virutas o microgránulos mediante un procedimiento tal como moldeo por extrusión, y lavándolos mediante contacto con un disolvente orgánico. El uso de un disolvente orgánico no está particularmente limitado. Se pueden usar los disolventes orgánicos que no disuelven básicamente la resina termoplástica (A) que tienen un peso molecular mayor que 1000, y es preferible usar aquellos que pueden mantener la forma de un polímero. Los disolventes que se pueden usar incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, e isopropanol, cetonas tales como acetona y metil etil cetona, ésteres tales como acetato de metilo y acetato de etilo, y éteres tales como éter dietílico y terc-butil metil éter. La cantidad de disolvente a usar tampoco está limitada, y normalmente es de 1 a 10000 veces en peso con relación a la resina termoplástica (A), y en vista de la economía y de la operabilidad, de 10 a 1000 veces en peso, y más preferentemente de 20 a 800 veces en peso. La temperatura para realizar la retirada tampoco está particularmente limitada, y está normalmente en el intervalo de -10 °C a 80 °C, y en vista de la operabilidad y de Tg del polímero, preferentemente en el intervalo de 0 °C a 60 °C.

Tampoco está particularmente limitado un procedimiento para el lavado. Se puede usar un procedimiento de inmersión del polímero en un disolvente, un procedimiento de dispersión del polímero en un disolvente y su agitación, un procedimiento de circulación de un disolvente con el polímero fijado como en el procedimiento de lecho fijo. Después del lavado, el polímero y un disolvente se someten a una separación de sólido-líquido, y se retira el disolvente restante en el polímero mediante un procedimiento de eliminación por destilación del disolvente a presión reducida o en un entorno de gas inerte para dar una resina termoplástica seca (A).

Por otro lado, convencionalmente, las resinas termoplásticas obtenidas mediante polimerización por metátesis con apertura del anillo se han producido industrialmente como productos comerciales en la forma que contiene un oligómero en una determinada relación (véase *Journal of Molecular Catalysis A; Chemical* 213 (2004) 39-45). Por el contrario, cuando se va a obtener un producto altamente polimerizado que no contiene un oligómero en condiciones de laboratorio, se usa un procedimiento de retirada de un compuesto de bajo peso molecular y un disolvente residual por reprecipitación (véanse *Journal of Organometallic Chemistry* 691 (2006) 3708-3714 y *Polymer Preprints* 2000, 41(1) 12-13). Sin embargo, industrialmente es difícil realizar dicho procedimiento.

En la presente invención, el oligómero se puede retirar fácilmente de acuerdo con un procedimiento tal como lavado con el disolvente que se ha descrito anteriormente. Con respecto a la resina termoplástica (A) procesada de esta manera para tener un contenido de oligómero de un 6 % en peso o inferior, es muy raro que el oligómero se eluya de la resina y se transfiera a otros materiales incluso cuando se realiza el tratamiento en autoclave.

(2) Sal de metal de transición (B) y compuesto de metal de transición (D)

La sal de metal de transición (B) tiene un efecto de mejora de la neutralización de oxígeno de la composición de resina al facilitar la reacción de oxidación de la resina termoplástica (A). Por ejemplo, la sal de metal de transición (B) facilita una reacción de la resina termoplástica (A) y del oxígeno presente dentro de un material de envasado obtenido a partir de la composición de resina de la presente invención así como una reacción de la resina termoplástica (A) y del oxígeno que está pasando a través del material de envasado, de modo que se puede mejorar la función de neutralización de oxígeno del material de envasado.

El compuesto de metal de transición (D) actúa como un catalizador de oxidación en un mecanismo que es diferente al de la sal de metal de transición (B). Más específicamente, el compuesto de metal de transición (D) reacciona con un peróxido generado por la reacción de oxidación de la resina termoplástica (A) en la que la sal de metal de transición (B) sirve como catalizador para formar una especie oxidativa, de modo que los dobles enlaces de la resina termoplástica (A) se epoxidizan. Además de la oxidación de los carbonos en las posiciones alílicas, la epoxidación también progresa, de modo que la función de neutralización de oxígeno de la composición mejora en este caso debido al consumo de oxígeno.

Los metales de transición contenidos en la sal de metal de transición (B) son hierro, níquel, cobre, manganeso, cobalto, rodio, titanio, cromo, vanadio, y rutenio. Entre estos metales son preferentes, hierro, níquel, cobre, manganeso y cobalto, siendo más preferentes manganeso y cobalto, y siendo incluso más preferente el cobalto.

Los ejemplos de contraiones para los metales contenidos en la sal de metal de transición (B) incluyen un anión que procede de un ácido orgánico o de un cloruro. Los ejemplos de ácidos orgánicos incluyen, pero no se limitan a, ácido acético, ácido esteárico, acetilacetona, ácido dimetiltiociarbámico, ácido palmítico, ácido 2-etilhexanoico, ácido neodecanoico, ácido linoleico, ácido tálico, ácido oleico, ácido de resina, ácido cáprico, y ácido nafténico. Las sales particularmente preferentes son 2-etilhexanoato de cobalto, neodecanoato de cobalto y estearato de cobalto. Las sales metálicas pueden ser los así llamados ionómeros que tienen un contraión polimérico.

La sal de metal de transición (B) está contenida en la composición preferentemente en una relación de 1 a 50000 ppm en términos del elemento metálico con respecto al peso de la resina termoplástica (A). La sal de metal de transición (B) está contenida más preferentemente en una relación de 5 a 10000 ppm, e incluso más preferentemente de 10 a 5000 ppm. Cuando la composición de resina de la presente invención contiene una resina de matriz (E) como se describe a continuación además de la resina termoplástica (A), la sal de metal de transición (B) está contenida preferentemente en una relación de 1 a 50000 ppm en términos del elemento metálico con respecto a la cantidad total de la resina termoplástica (A) y de la resina de matriz (E). Además, cuando la composición de resina contiene una resina de matriz (E) y un compatibilizador (F) como se describe a continuación además de la resina termoplástica (A), la sal de metal de transición (B) está contenida preferentemente en una relación de 1 a 50000 ppm en términos del elemento metálico con respecto a la cantidad total de la resina termoplástica (A), la resina de matriz (E) y el compatibilizador (F). En cada uno de los casos, la sal de metal de transición (B) está contenida más preferentemente en una relación de 5 a 10000 ppm, e incluso más preferentemente de 10 a 5000 ppm. Si el contenido de la sal de metal de transición (B) es inferior a 1 ppm, el efecto de absorción de oxígeno de la composición de resina puede ser insuficiente. Por otro lado, si el contenido de la sal de metal de transición (B) es superior a 50000 ppm, la estabilidad térmica de la composición de resina se puede degradar, y se puede generar una cantidad significativa del gas descompuesto, geles o agregados.

Los metales de transición contenidos en el compuesto de metal de transición (D) son titanio, vanadio, molibdeno, cromo, selenio, y tungsteno. Los ejemplos específicos del compuesto de metal de transición (D) incluyen TiO_2 , V_2O_5 ,

MoO₃, CrO₃, WO₃, WO₂, H₂WO₄, WCl₂O₂, WOCl₄, y SeO₂. Estos compuestos de metal de transición se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

- 5 El compuesto de metal de transición (D) está contenido preferentemente en una relación de 50 a 50000 ppm, y más preferentemente de 100 la 10000 ppm, en términos del elemento metálico con respecto al peso de la resina termoplástica (A). Cuando la cantidad del compuesto de metal de transición (D) es demasiado grande, un producto moldeado preparado usando la composición resultante se puede colorear.

(3) Antioxidante (C)

- 10 La composición de resina que absorbe oxígeno de la presente invención puede contener un antioxidante (C). El antioxidante (C) previene la degradación de la absorbencia de oxígeno de la resina termoplástica (A) debido a la oxidación de la resina termoplástica (A) cuando la composición de resina que contiene la resina termoplástica (A) se almacena en condiciones en las que la composición de resina entra en contacto con el aire, o previene la generación de coloración, geles y agregados que resultan del contacto con el oxígeno cuando se realiza el moldeo mezclando cada componente de la composición de resina y sometiendo la mezcla a fundido por calentamiento.

- 15 Como antioxidante (C), por ejemplo, se incluyen 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), propionato de 3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil) octadecilo, 4,4'-tiobis-(6-terc-butilfenol), fenilacrilato de 2-terc-butil-6-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilo, tetraquis(3-lauriltiopropionato) de pentaeritritol, 2,6-di-(terc-butil)-4-metilfenol (BHT), 2,2-metilenobis-(6-terc-butil-p-cresol), fosfito de trifenilo, fosfito de tris-(nonilfenilo), tiodipropionato de dilaurilo, y ácido ascórbico.

- 20 La cantidad de antioxidante (C) contenido en la composición de resina se determina como apropiado en vista del tipo y de la cantidad de cada componente de la composición de resina y del uso y de las condiciones de almacenamiento de la composición de resina, y factores similares. Normalmente, la cantidad de antioxidante (C) está en una relación de 10 a 5000 ppm, y preferentemente de 500 a 2000 ppm, basándose en el peso de la resina termoplástica (A). Cuando la cantidad de antioxidante (C) es demasiado grande, la reacción de la resina termoplástica (A) y de oxígeno se inhibe, de modo que la función de neutralización de oxígeno de la composición de resina de la presente invención puede ser insuficiente, y el propio antioxidante (C) puede servir como causa de la coloración. Por otro lado, cuando la cantidad de antioxidante (C) es demasiado pequeña, la reacción con oxígeno puede avanzar durante el almacenamiento o el amasado en fundido de la resina termoplástica (A), de modo que la función de neutralización de oxígeno se puede ver afectada antes de que la composición de resina de la presente invención sea realmente objeto de uso.

- 35 Por ejemplo, en el caso en el que la resina termoplástica (A) se almacena a una temperatura comparativamente baja o en una atmósfera de gas inerte, o en el caso en el que la composición de resina se produce por amasado en fundido en un cierre hermético con nitrógeno, la cantidad del antioxidante (C) puede ser pequeña. En el caso en el que se añade un catalizador de la oxidación en una cantidad comparativamente grande para facilitar la oxidación, se puede obtener una composición de resina que tiene una buena función de neutralización de oxígeno incluso cuando la resina termoplástica (A) contiene una determinada cantidad del antioxidante (C).

- 40 Ya que el antioxidante (C) tiene la función de evitar la oxidación de la resina termoplástica (A), a menudo el antioxidante (C) se añade antes que la resina termoplástica (A). A este respecto, el antioxidante (C) se puede añadir relativamente más tarde durante el transcurso de la producción en el caso en que en el caso en el que la resina termoplástica (A) no entra en contacto con oxígeno durante el almacenamiento de la resina termoplástica (A) o durante el procedimiento de producción de microgránulos o de productos moldeados al mezclar con otros componentes. Teniendo en cuenta que la propia resina termoplástica (A) es susceptible a la oxidación, es preferible añadir el antioxidante (C) a la resina termoplástica (A) después de que se produzca la resina termoplástica (A) y antes de que la resina termoplástica (A) entre en contacto con el oxígeno.

- 45 Por ejemplo, el antioxidante (C) se puede añadir al disolvente después de la polimerización en la producción de la resina termoplástica (A), añadir a la resina termoplástica (A) obtenida mediante la retirada del disolvente después de la polimerización, añadir cuando se forman los microgránulos de la resina termoplástica (A), o añadir directamente a microgránulos mediante mezcla en seco.

(4) Resina de matriz (E)

- 50 Como se ha descrito anteriormente, la resina de matriz (E) está contenida según sea necesario en la composición de resina que absorbe oxígeno de la presente invención. La resina de matriz (E) sirve como un soporte para diluir o para dispersar la resina termoplástica (A), y tiene la función de proporcionar las propiedades de la resina de matriz (E) a la composición de resina. La resina de matriz (E) está seleccionada según sea necesario de acuerdo con el fin de uso de la composición. Por ejemplo, cuando se van a proporcionar a la composición de la presente invención funciones de barrera frente al gas, se usa como resina de matriz (E) una resina de barrera frente al gas. Cuando se proporcionan otras funciones, una resina adecuada está seleccionada de acuerdo con el fin (que se describirá a continuación). Por ejemplo, cuando la composición que contiene una resina de barrera frente al gas se transforma en un producto moldeado específico tal como un envase, esta resina de barrera frente al gas funciona controlando la

transferencia de oxígeno desde el exterior a través del producto moldeado.

Entre las resinas matriz (E), se usa como resina de barrera frente al gas la resina que tiene propiedades de barrera frente al gas, es decir, una tasa de transmisión de oxígeno, de preferentemente $500 \text{ ml} \cdot 20 \text{ } \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm})$ o inferior (con una HR de un 65 % a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) (en lo sucesivo en el presente documento se pueden denominar simplemente como resinas de barrera frente al gas (E.1)). Esta tasa de transmisión de oxígeno se refiere al volumen de oxígeno que se va a transmitir a través de una película que tiene un área de 1 m^2 y un espesor de $20 \text{ } \mu\text{m}$ por día a una presión diferencial de oxígeno de 101 kPa es de 500 ml o inferior cuando la medida se realiza con una humedad relativa de un 65 % a una temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Si se usa una resina que tiene una tasa de transmisión de oxígeno de más de $500 \text{ ml} \cdot 20 \text{ } \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm})$, las propiedades de barrera frente al gas de la composición de resina resultante pueden ser insuficientes. La tasa de transmisión de oxígeno de la resina de barrera frente al gas (E.1) es más preferentemente de $100 \text{ ml} \cdot 20 \text{ } \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm})$ o inferior, incluso más preferentemente de $20 \text{ ml} \cdot 20 \text{ } \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm})$ o inferior, y más preferentemente de $5 \text{ ml} \cdot 20 \text{ } \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm})$ o inferior. Están contenidas dicha resina de barrera frente al gas (E.1) y la resina termoplástica (A) que tiene dobles enlaces carbono-carbono, de manera que se presenta un efecto de captación de oxígeno además de las propiedades de barrera frente al gas, y por consiguiente se puede obtener una composición de resina que tiene propiedades de barrera frente al gas significativamente altas.

Los ejemplos típicos de las resinas de barrera frente al gas que se han mencionado anteriormente (E.1) incluyen una resina de alcohol polivinílico (E.1.1), una resina de poliamida (E.1.2), una resina de cloruro de polivinilo (E.1.3), y una resina de poliácridonitrilo (E.1.4), pero las resinas de barrera frente al gas no están limitadas a los mismos.

Entre las resinas de barrera frente al gas (E.1), la resina de alcohol polivinílico (E.1.1) se obtiene por saponificación de un homopolímero de éster de vinilo o un copolímero de un éster de vinilo y otro monómero (en particular, un copolímero de un éster de vinilo y etileno) usando un catalizador alcalino o similar. Un compuesto típico del éster de de vinilo puede ser acetato de vinilo, pero también se pueden usar otros ésteres de vinilo de ácido graso (propionato de vinilo, pivalato de vinilo, etc.).

El grado de saponificación del componente de éster de vinilo de la resina de alcohol polivinílico es preferentemente un 90 % o superior, más preferentemente un 95 % o superior, e incluso más preferentemente un 96 % o superior. Si el grado de saponificación es inferior a un 90 %, las propiedades de barrera frente al gas a alta humedad se pueden ver afectadas. Además, cuando la resina de alcohol polivinílico es un copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH), la estabilidad térmica es insuficiente, y el producto moldeado resultante tiende a contener geles y agregados.

Cuando la resina de alcohol polivinílico es una mezcla de al menos dos tipos de resinas de alcohol polivinílico que tienen diferentes grados de saponificación, el promedio calculado basándose en la relación en peso de la mezcla se determina como el grado de saponificación de la mezcla.

Entre las resinas de alcohol polivinílico que se han descrito anteriormente, EVOH es preferible porque es posible el moldeo por fundido y sus propiedades de barrera frente al gas a alta humedad son buenas.

El contenido de etileno de EVOH está preferentemente en el intervalo de un 5 a un 60 % en moles. Si el contenido de etileno es inferior a un 5 % en moles, las propiedades de barrera frente al gas a humedad elevada pueden ser insatisfactorias y se puede ver afectada la moldeabilidad en fundido. El contenido de etileno de EVOH es preferentemente de un 10 % en moles o superior, más preferentemente un 15 % en moles o superior, y más preferentemente de un 20 % en moles o superior. En contraste, si el contenido de etileno supera un 60 % en moles, no se pueden obtener propiedades de barrera frente al gas suficientemente buenas. El contenido de etileno es preferentemente de un 55 % en moles o inferior, y más preferentemente de un 50 % en moles o inferior.

El EVOH a usar tiene un contenido de etileno preferentemente de un 5 a un 60 % en moles y un grado de saponificación de un 90 % o superior como se ha descrito anteriormente. Cuando se desea que los envases multicapa que contienen la composición de resina de la presente invención tengan una resistencia a la exfoliación por impacto excelente, es preferible usar un EVOH que tenga un contenido de etileno de un 25 % en moles o superior y de un 55 % en moles o inferior y un grado de saponificación de un 90 % o superior e inferior a un 99 %.

Cuando el EVOH es una mezcla de al menos dos tipos de EVOH que tienen diferente contenido de etileno, el promedio calculado basándose 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 el contenido de etileno entre los dos EVOH que tienen el mayor contenido de etileno entre cada uno de ellos sea de un 30 % en moles o inferior y que la diferencia en el grado de saponificación sea de un 10 % o inferior. Si no se satisfacen estas condiciones, la transparencia de la composición de resina se puede ver afectada. La diferencia en el contenido de etileno es preferentemente de un 20 % en moles o inferior, y más preferentemente de un 15 % en moles o inferior. La diferencia en el grado de saponificación es preferentemente de un 7 % o inferior, y más preferentemente de un 5 % o inferior. Cuando se desea que los envases multicapa que contienen la composición de resina de la presente invención tengan resistencia a la exfoliación por impacto y propiedades de barrera frente al gas mayores y equilibradas, es preferible el uso de una mezcla de un EVOH (E.1.1a) que tenga un contenido de etileno de un 25 % en moles o superior y de un 55 % en moles o inferior y un grado de saponificación de un 90 % o superior e inferior a un 99 % con un EVOH

(E.1.1b) que tenga un contenido de etileno de un 25 % en moles o superior y de un 55 % en moles o inferior y un grado de saponificación de un 99 % o superior cuando la relación en peso de mezcla (E.1.1a)/(E.1.1b) es de 5/95 a 95/5.

5 El contenido de etileno y el grado de saponificación de EVOH se pueden determinar por resonancia magnética nuclear (RMN).

10 El EVOH puede contener una pequeña cantidad de una unidad de monómero distinta a la unidad de etileno y la unidad de alcohol vinílico como una unidad de copolímero en un intervalo que no interfiera con los objetos de la presente invención. Los ejemplos de dichos monómeros incluyen los siguientes compuestos: 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 sales, ésteres parciales o completos, nitrilos, amidas y anhídridos de los mismos; compuestos de vinilsilano tales como de viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltri(β -metoxi-etoxi)silano, y γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano; ácido sulfónicos insaturados y sales de los mismos; alquiltioles; y vinilpirrolidonas.

15 En particular, cuando el EVOH contiene un compuesto de vinilsilano como un componente copolimerizado en una cantidad de un 0,0002 a un 0,2 % en moles y cuando la composición de la presente invención que contiene el EVOH se forma en una estructura multicapa junto con una resina que va a servir como una resina de base (por ejemplo, poliéster; en lo sucesivo en el presente documento se puede abreviar como PES) por moldeo por coextrusión o por moldeo por coinyección, la consistencia de la viscosidad en fundido del EVOH con la resina de base mejora, de modo que se puede producir un producto uniformemente moldeado. Como compuesto de vinilsilano, se pueden usar preferentemente viniltrimetoxisilano y viniltriethoxisilano.

25 Además, el EVOH que contiene un compuesto de boro también es eficaz para mejorar la viscosidad en fundido del EVOH, de modo que los artículos se pueden moldear uniformemente por coextrusión o por coinyección. Aquí, los ejemplos de los compuestos de boro incluyen un ácido bórico, un éster de ácido bórico, un borato, y un hidruro de boro. Específicamente, los ejemplos de ácidos bóricos incluyen ácido ortobórico (en lo sucesivo en el presente documento se puede denominar "ácido bórico"), ácido metabórico, y ácido tetrabórico; los ejemplos de los ésteres de ácido bórico incluyen borato de trietilo y borato de trimetilo; los ejemplos de los boratos incluyen sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de los ácidos bóricos, bórax, y similares que se han descrito anteriormente. Entre estos compuestos, es preferible el ácido ortobórico.

30 Si el compuesto de boro está contenido, el contenido del compuesto de boro está preferentemente en el intervalo de 20 a 2000 ppm, y más preferentemente de 50 a 1000 ppm, en términos del elemento boro. Añadiendo un compuesto de boro dentro de este intervalo, se puede obtener EVOH en el que se suprimen sus variaciones de torque durante el fundido por calentamiento. Si el contenido del compuesto de boro es inferior a 20 ppm, este efecto es mínimo. Por otro lado, si el contenido del compuesto de boro supera 2000 ppm, tiende a producirse gelificación dando como resultado una moldeabilidad insatisfactoria.

35 También es eficaz añadir una sal de metal alcalino al EVOH preferentemente en una cantidad de 5 a 5000 ppm en términos del elemento metálico alcalino para mejorar la adherencia entre capas y la compatibilidad. La cantidad de sal de metal alcalino añadido está más preferentemente en el intervalo de 20 a 1000 ppm, e incluso más preferentemente de 30 a 500 ppm, en términos del elemento metálico alcalino. Los ejemplos de metales alcalinos incluyen litio, sodio, y potasio. Los ejemplos de sales de metal alcalino incluyen carboxilatos alifáticos, carboxilatos aromáticos, fosfatos, complejos metálicos de metales alcalinos. Por ejemplo, éstos incluyen acetato sódico, acetato potásico, fosfato sódico, fosfato de litio, estearato sódico, estearato potásico, y una sal sódica del ácido etilendiamintetraacético, y entre éstos, son preferentes acetato sódico, acetato potásico y fosfato sódico.

45 También es preferible añadir al EVOH un compuesto de fosfato en una cantidad de 20 a 500 ppm, más preferentemente de 30 a 300 ppm, y más preferentemente de 50 a 200 ppm, en términos de los radicales de ácido fosfórico. Cuando un compuesto de fosfato se mezcla con el EVOH en el intervalo que se ha descrito anteriormente, la estabilidad térmica del EVOH puede mejorar. En particular, se puede suprimir la generación de geles o de agregados y coloración cuando el moldeo por fundido se realiza durante un largo período de tiempo.

50 No existe ninguna limitación en particular con respecto a los tipos de compuestos de fosfato añadidos al EVOH, y se pueden usar diversos tipos de ácidos tales como ácido fosfórico y ácido fosforoso y sales de los mismos. Los fosfatos pueden estar en forma de fosfatos primarios, fosfatos secundarios o fosfatos terciarios. No existe ninguna limitación en particular con respecto a las especies catiónicas de fosfatos, pero las especies catiónicas son preferentemente metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Entre éstos, es preferible añadir el compuesto de fosfato en forma de dihidrogenofosfato sódico, dihidrogenofosfato potásico, hidrogenofosfato disódico, o hidrogenofosfato dipotásico.

55 Un caudal de fusión preferente (MFR) del EVOH (210 °C, 2160 g de carga, de acuerdo con la norma JIS K7210) está en el intervalo de 0,1 a 100 g/10 min, más preferentemente de 0,5 a 50 g/10 min, e incluso más preferentemente de 1 a 30 g/10 min.

Entre las resinas de barrera frente al gas (E.1), no está particularmente limitado el tipo de resina de poliamida

(E.1.2). Los ejemplos de las mismas incluyen homopolímeros de poliamida alifática tales como policaproamida (Nylon-6), poliundecanamida (Nylon-11), polilaurolactama (Nylon-12), polihexametilenadipamida (Nylon-6,6), y polihexametilensebacamida (Nylon-6,10); copolímeros de poliamida alifática tales como un copolímero de caprolactama/lauro lactama (Nylon-6/12), un copolímero de caprolactama/ácido aminoundecanoico (Nylon-6/11), un copolímero de caprolactama/ácido ω -aminononanoico (Nylon-6/9), un copolímero de caprolactama/hexametilen adipamida (Nylon-6/6,6), y un copolímero de caprolactama/hexametilen adipamida/hexametilen sebacamida (Nylon-6/6,6/6,10); y poliamidas aromáticas tales como polimetaxililén adipamida (MX-Nylon) y un copolímero de hexametilen tereftalamida/hexametilen isoftalamida (Nylon-6T/6I). Estas resinas de poliamida (E.1.2) se pueden usar solas o en una combinación de dos o más. Entre éstas, son preferentes policaproamida (Nylon-6) y polihexametilen adipamida (Nylon-6,6) en vista de las propiedades de barrera frente al gas.

Los ejemplos de las resinas de cloruro de polivinilo (E.1.3) incluyen un homopolímero tal como homopolímero de cloruro de vinilo y homopolímero de cloruro de vinilideno y un copolímero que contiene cloruro de vinilo o cloruro de vinilo y que contiene adicionalmente acetato de vinilo, un derivado del ácido maleico, un alquil vinil éter superior, o similar.

Los ejemplos de la resina de poliacrilonitrilo (E.1.4) incluyen un homopolímero de acrilonitrilo y copolímeros de acrilonitrilo y un éster acrílico o similar.

Como la resina de barrera frente al gas (E.1), se puede usar una de las resinas que se han descrito anteriormente o se pueden usar dos o más en combinación. Entre esos ejemplos, es preferible la resina de alcohol polivinílico (E.1.1), y es más preferente el EVOH que tiene un contenido de etileno de un 5 a un 60 % en moles y un grado de saponificación de un 90 % o superior.

Para resinas distintas a las resinas de barrera frente al gas (E.1) entre las resinas matriz (E), aquéllas que tienen propiedades deseadas se seleccionan adecuadamente de acuerdo con la finalidad como se ha descrito anteriormente. Los ejemplos de dichas resinas incluyen las siguientes resinas: poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, copolímero de etileno-propileno, un copolímero que incluye etileno o propileno (un copolímero de etileno o propileno y al menos uno de los siguientes monómeros: α -olefinas tales como 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 sales, ésteres parciales o completos, nitrilos, amidas, y anhídridos de los mismos; carboxilatos de vinilo tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butilato de vinilo, octanoato de vinilo, dodecanoato de vinilo, estearato de vinilo, y araquidonato de vinilo; compuestos de vinilsilano tales como viniltrimetoxisilano; ácidos sulfónicos insaturados y sales de los mismos; alquiltioles; vinil pirrolidonas y similares), poli(4-metil-1-penteno), poli(1-buteno) y similares; poliésteres tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, y naftalato de polietileno; poliestirenos; policarbonatos; y poliacrilatos tales como polimetilmetacrilato. Entre las resinas que se han descrito anteriormente, se pueden usar preferentemente las poliolefinas tales como polietileno y polipropileno en vista de la moldeabilidad de la composición de resina.

Es posible mezclar con antelación la resina de matriz (E) que se ha descrito anteriormente sobre un estabilizador térmico, un adsorbente de ultravioleta, un colorante, una carga o similar, dentro de un intervalo que no interfiera con los objetos de la presente invención.

Cuando la composición de resina que absorbe oxígeno de la presente invención contiene la resina de matriz (E) como un componente de la resina además de la resina termoplástica (A), es preferible que contenga la resina termoplástica (A) en una relación de un 30 a un 1 % en peso y que contenga la resina de matriz (E) en una relación de un 70 a un 99 % en peso, cuando el peso total de la resina termoplástica (A) y de la resina de matriz (E) es de un 100 % en peso. Por ejemplo, cuando la resina de matriz (E) es la resina de barrera frente al gas (E.1) y cuando el contenido de la resina de matriz es inferior a un 70 % en peso, las propiedades de barrera frente al gas frente al gas oxígeno o al gas dióxido de carbono se pueden deteriorar. Por otro lado, cuando el contenido de la resina de matriz supera un 99 % en peso, la función de neutralización de oxígeno se puede deteriorar ya que el contenido de la resina termoplástica (A) es pequeño. El contenido de la resina termoplástica (A) está más preferentemente en el intervalo de un 20 a un 2 % en peso, incluso más preferentemente de un 15 a un 3 % en peso, y el contenido de la resina de matriz (E) es más preferentemente de un 80 a un 98 % en peso, e incluso más preferentemente de un 85 a un 97 % en peso.

(5) Compatibilizador (F)

El compatibilizador (F) está contenido, si fuera necesario, con el fin de mejorar la compatibilidad de las resinas y permitir que la composición de resina resultante proporcione una morfología estable cuando están contenidas en la composición de resina de la presente invención la resina termoplástica (A) y la resina de matriz (E), o cuando está contenida adicionalmente otra resina (G) que se describirá posteriormente. Por ejemplo, el compatibilizador (F) se añade con el fin de mejorar la miscibilidad cuando las resinas que se han descrito anteriormente se mezclan con el mismo, y como resultado, para conseguir suficientemente los efectos de transparencia, capacidad de limpieza, absorbencia de oxígeno, propiedades de barrera, propiedades mecánicas, textura del producto y similares. No existe ninguna limitación en particular con respecto al tipo de compatibilizador (F), pero el compatibilizador se puede seleccionar si fuera apropiado de acuerdo con la combinación de la resina termoplástica (A), la resina de matriz (E) y

similares que se van a usar.

Por ejemplo, cuando la resina de matriz (E) es una resina altamente polar como una resina de alcohol polivinílico, el compatibilizador (F) es preferentemente un polímero de hidrocarburo que contiene un grupo polar, o un copolímero de etileno-alcohol vinílico. Por ejemplo, cuando el compatibilizador (F) es un polímero de hidrocarburo, que contiene un grupo polar, un resto de polihidrocarburo en el polímero, representando el resto la parte principal, potencia la afinidad entre el compatibilizador (F) y la resina termoplástica (A). Además, debido al grupo polar del compatibilizador (F), la afinidad entre el compatibilizador (F) y la resina de matriz (E) mejora. Como resultado, se puede proporcionar la composición de resina resultante con una morfología estable.

Los ejemplos de monómeros que pueden formar el resto de polihidrocarburo que representa la porción principal del polímero de hidrocarburo que contiene un grupo polar incluyen los siguientes: α -olefinas tales como etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno, 3-metil penteno, 1-hexeno, y 1-octeno; estirenos tales como estireno, α -metilestireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-terc-butilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-(fenilbutil)estireno, 2,4,6-trimetilestireno, monofluoroestireno, difluoroestireno, monocloroestireno, dicloroestireno, metoxiestireno, y terc-butoxiestireno; vinilnaftalenos tales como 1-vinilnaftaleno y 2-vinilnaftaleno y similares; compuestos aromáticos que contienen el grupo de vinileno tales como indeno y acenaftileno; y compuestos de dieno conjugado tales como butadieno, isopreno, 2,3-dimetil butadieno, pentadieno, y hexadieno. El polímero de hidrocarburo puede contener principalmente uno de estos monómeros, o puede contener principalmente dos o más de estos monómeros.

Usando los monómeros que se han descrito anteriormente, un polímero de hidrocarburo que contiene un grupo polar se prepara como se describe a continuación, y el monómero forma un resto de polihidrocarburo que corresponde a uno de los siguientes polímeros: polímeros de olefina tales como polietileno (polietileno de densidad muy baja, polietileno de densidad baja, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de densidad media o polietileno de alta densidad), copolímero de etileno-éster (met)acrílico (éster metílico, éster etílico, etc.), copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-alcohol vinílico, polipropileno, copolímero de etileno-propileno; polímeros de estireno tales como poliestireno, copolímero de estireno-acrilonitrilo, copolímero de estireno-acrilonitrilo-butadieno, copolímero de bloque de estireno-dieno (copolímero de dibloque de estireno-isopreno, copolímero de dibloque de estireno-butadieno, copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno, etc.) y polímero de bloque de estireno-dieno hidrogenado que es un producto hidrogenado del mismo; polímeros del éster (met)acrílico tales como acrilato de polimetilo, acrilato de polietilo, y metacrilato de polimetilo; polímeros halogenados de vinilo tales como cloruro de polivinilo y fluoruro de vinilideno; poliésteres semiaromáticos tales como tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno; poliésteres alifáticos tales como polivalerolactona, policaprolactona, succinato de polietileno, y succinato de polibutileno. Entre éstos, son preferentes los copolímeros de bloque de estireno-dieno (copolímero de dibloque de estireno-isopreno, copolímero de dibloque de estireno-butadieno, copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno, etc.) y polímeros de bloque de estireno-dieno hidrogenado que son productos hidrogenados de los mismos.

No existe ninguna limitación en particular con respecto al grupo polar contenido en el compatibilizador (F), pero es preferible un grupo funcional que contiene oxígeno. Los ejemplos específicos incluyen grupos polares que contienen hidrógeno activo ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{H}$, $-\text{SOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHR}$, $-\text{CONH-}$, $-\text{OH}$, etc.), grupos polares que contienen nitrógeno que no tienen hidrógeno activo ($-\text{NCO}$, $-\text{OCN}$, $-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CONR}_2$, $-\text{CON-}$, etc.), un grupo epoxi, grupos polares que contienen el grupo carbonilo ($-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COR}$, $>\text{C=O}$, $-\text{CSOR}$, $-\text{CSOH}$, etc.), grupos polares que contienen fósforo ($-\text{P(OR)}_2$, $-\text{PO(OR)}_2$, $-\text{PO(SR)}_2$, $-\text{PS(OR)}_2$, $-\text{PO(SR)(OR)}$, $-\text{PS(SR)(OR)}$, etc.), grupos polares que contienen boro y similares. Aquí, en las fórmulas anteriores, R representa un grupo alquilo, un grupo fenilo o un grupo alcoxi.

No existe ninguna limitación en particular con respecto al procedimiento para producir el polímero de hidrocarburo que contiene el grupo polar. Los ejemplos incluyen los siguientes procedimientos: 1) un procedimiento de copolimerización de un monómero que puede formar el resto de polihidrocarburo y un monómero que contiene un grupo polar (o un grupo que puede formar el grupo polar); 2) un procedimiento de uso de un iniciador o de un agente de transferencia de cadena que tiene el grupo polar que se ha descrito anteriormente (o un grupo que puede formar el grupo polar) cuando los monómeros de polimerización pueden formar el resto de polihidrocarburo; 3) un procedimiento para someter a los monómeros, que pueden formar el resto de polihidrocarburo, al abandono de la polimerización y el uso de un monómero que tiene el grupo polar que se ha descrito anteriormente (o un grupo que puede formar el grupo polar) como un terminador (es decir, un agente de tratamiento final); y 4) un procedimiento de polimerización de monómeros que pueden formar el resto de polihidrocarburo, un monómero que tiene el grupo polar que se ha descrito anteriormente (o un grupo que puede formar el grupo polar) a un resto reactivo del polímero resultante, por ejemplo, un resto de doble enlace carbono-carbono mediante una reacción. En el procedimiento 1), se puede usar uno cualquiera de los procedimientos de polimerización de copolimerización aleatoria, copolimerización de bloque y copolimerización de injerto cuando se realiza la copolimerización.

Cuando el compatibilizador (F) es un polímero de hidrocarburo, los grupos polares particularmente preferentes son los grupos carboxilo tales como un grupo carboxilo, un grupo anhídrido de ácido carboxílico, y un grupo carboxilato, grupos polares que contienen boro tales como un grupo ácido borónico, un grupo éster borónico, un grupo anhídrido de ácido borónico, y un grupo boronato.

Cuando el grupo polar es un grupo carboxilo, la composición de resina resultante tiene una alta estabilidad térmica. Como se ha descrito anteriormente, cuando la composición de resina contiene una sal de metal de transición (B) en una cantidad excesiva, la estabilidad térmica de la composición de resina se puede deteriorar, pero cuando un compatibilizador (F) que tiene un grupo carboxilo está contenido junto con la sal de metal de transición (B), la estabilidad térmica de la composición de resina se puede mantener. La razón de este efecto no está clara, pero se supone que está causado por alguna interacción entre la sal de metal de transición (B) y el compatibilizador (F). Cuando el grupo polar es un grupo polar que contiene boro, la compatibilidad de la resina termoplástica (A) y de la resina de matriz (E) mejora significativamente en la composición de resina resultante, y se puede proporcionar una morfología estable.

Dichos compatibilizadores que contienen grupos polares se desvelan en detalle, por ejemplo, en la Publicación de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N° 2002-146217. Entre los compatibilizadores desvelados en ella, es preferible un copolímero de bloque de estireno-dieno hidrogenado que contiene un grupo de éster borónico.

Como se ha descrito anteriormente, también se puede usar un copolímero de etileno-alcohol vinílico como compatibilizador (F). En particular, cuando la resina de matriz (E) es EVOH, su efecto como compatibilizador se presenta suficientemente. Entre éstos, es preferible un copolímero de etileno-alcohol vinílico que tiene un contenido de etileno de un 70 a un 99 % en moles y un grado de saponificación de un 40 % o superior en vista de mejora de la compatibilidad. El contenido de etileno es más preferentemente de un 72 a un 96 % en moles, e incluso más preferentemente de un 72 a un 94 % en moles. Cuando el contenido de etileno es inferior a un 70 % en moles, la afinidad con la resina termoplástica (A) se puede deteriorar. Cuando el contenido de etileno supera un 99 % en moles, la afinidad con el EVOH se puede deteriorar. Además, el grado de saponificación es preferentemente de un 45 % o superior. No existe ninguna limitación en particular con respecto al límite superior del grado de saponificación, y también se pueden usar los que tengan un grado de saponificación de básicamente un 100 %. Cuando el grado de saponificación es inferior a un 40 %, la afinidad con el EVOH se puede deteriorar.

Los compatibilizadores (F) que se han descrito anteriormente se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Cuando la composición de resina que absorbe oxígeno de la presente invención contiene la resina de matriz (E) y el compatibilizador (F) como componentes de la resina además de la resina termoplástica (A), es preferible que la resina termoplástica (A) esté contenida en una relación de un 29,9 a un 1 % en peso, la resina de matriz (E) esté contenida en una relación de un 70 a un 98,9 % en peso, y el compatibilizador (F) esté contenido en una relación de un 29 a un 0,1 % en peso, cuando el peso total de la resina termoplástica (A), la resina de matriz (E) y el compatibilizador (F) sea de un 100 % en peso. Si el contenido de la resina de matriz (E) es inferior a un 70 % en peso, las propiedades de barrera frente al gas de la composición de resina frente al gas oxígeno o al gas dióxido de carbono se pueden deteriorar. Por otro lado, si el contenido de la resina de matriz (E) supera un 98,9 % en peso, la función de neutralización de oxígeno se puede deteriorar, y la estabilidad de la morfología de toda la composición de resina se puede ver afectada ya que los contenidos de la resina termoplástica (A) y del compatibilizador (F) son pequeños. El contenido de la resina termoplástica (A) está más preferentemente en el intervalo de un 19,5 a un 2 % en peso e incluso más preferentemente de un 14 a un 3 % en peso. El contenido de la resina de matriz (E) está más preferentemente en el intervalo de un 80 a un 97,5 % en peso e incluso más preferentemente de un 85 a un 96 % en peso. El contenido del compatibilizador (F) está más preferentemente en el intervalo de un 18 a un 0,5 % en peso e incluso más preferentemente de un 12 a un 1 % en peso.

(6) Otras resinas termoplásticas (G) y aditivos

La composición de resina que absorbe oxígeno de la presente invención puede contener una resina termoplástica (G) distinta a la resina termoplástica (A), la resina de matriz (E) y el compatibilizador (F) siempre que los efectos de la presente invención no se vean afectados. Las resinas termoplásticas (G) no están particularmente limitadas. Cuando la resina de matriz (E) es la resina de barrera frente al gas (E.1), los ejemplos de la resina termoplástica (G) incluyen las siguientes resinas: poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, copolímero de etileno-propileno, un copolímero que incluye etileno o propileno (copolímero que incluye etileno o propileno y al menos uno de los siguientes monómeros como una unidad copolimerizada: α -olefinas tales como 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 sales, ésteres parciales o completos, nitrilos, amidas, y anhídridos de los mismos; carboxilatos de vinilo tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, octanoato de vinilo, dodecanoato de vinilo, estearato de vinilo, y araquidonato de vinilo; compuestos de vinilsilano tales como viniltrimetoxisilano; ácidos sulfónicos insaturados y sales de los mismos; alquiltioles; vinil pirrolidonas y similares), poli(4-metil-1-penteno), y poli(1-buteno); poliésteres tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, y naftalato de polietileno; poliestirenos; policarbonatos; y poliácridatos tales como polimetilmetacrilato. La resina termoplástica (G) puede estar contenida una relación de un 10 % en peso o inferior del peso total de la composición de resina.

En la composición de resina de la presente invención, se pueden añadir diversos aditivos dentro del intervalo que no interfiera con las funciones y los efectos de la presente invención. Los ejemplos de dichos aditivos incluyen plastificantes, estabilizadores térmicos (estabilizadores fundidos), fotoiniciadores, desodorantes, absorbentes de ultravioleta, agentes antiestáticos, lubricantes, colorantes, cargas, agentes de secado, agentes de relleno,

pigmentos, colorantes, adyuvantes de procesamiento, retardantes de llama, agentes antiempañamiento, y otros compuestos poliméricos. Dichos aditivos se desvelan en detalle, por ejemplo, en la Publicación de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N° 2002-146217.

(7) Composición de resina que absorbe oxígeno y productos moldeados que usan la misma

- 5 La composición de resina que absorbe oxígeno de la presente invención contiene, como se ha descrito anteriormente, la resina termoplástica (A) y la sal de metal de transición (B), y si fuera necesario, el antioxidante (C), el compuesto de metal de transición (D), la resina de matriz (E), el compatibilizador (F), las otras resinas termoplásticas (G), y diversos aditivos.

10 En las composiciones de resina que absorben oxígeno de la presente invención que contienen determinadas resinas distintas a la resina termoplástica (A), tales como la resina de matriz (E), se recomienda que las partículas de la resina termoplástica (A) se dispersen en una matriz que contiene resina o resinas distintas a la resina termoplástica (A) (es decir, al menos una de la resina de matriz (E), el compatibilizador (F) y la resina termoplástica (G)), la sal de metal de transición (B), y si fuera necesario, el antioxidante (C), el compuesto de metal de transición (D), y diversos aditivos. Por ejemplo, cuando la composición de resina que absorbe oxígeno de la presente invención está compuesta de la resina termoplástica (A) y de la resina de matriz (E), se recomienda que las partículas de la resina termoplástica (A) estén dispersas en la matriz de la resina de matriz (E). Diversos productos moldeados hechos con la composición de dicha configuración tienen una función de neutralización de oxígeno particularmente excelente y transparencia excelente. Además, se proporciona suficientemente la función de la resina de matriz (E). Por ejemplo, cuando la resina de matriz (E) es una resina de barrera frente al gas (E.1), los productos moldeados presentan buenas propiedades de barrera frente al gas.

20 El tamaño medio de partícula de las partículas de la resina termoplástica (A) es preferentemente tal que el eje mayor de las mismas es 4 μm o menor, más preferentemente 2 μm o menor e incluso más preferentemente 1 μm o menor, y el eje menor de las mismas es 3 μm o menor, más preferentemente 1 μm o menor e incluso más preferentemente 0,5 μm o menos. Dicho tamaño medio de partícula de la resina termoplástica (A) se obtiene como resultado de la medida mediante un procedimiento de tinción con osmio como se describe en los ejemplos que siguen a continuación.

25 Al establecer el tamaño de partícula de dichos valores, se puede obtener mejor absorbencia de oxígeno. Aunque no está clara una razón específica para la mejor absorbencia de oxígeno, se supone que a medida que se oxida la resina termoplástica (A), se forman productos reticulados en la interfase entre la resina termoplástica (A) y la resina de matriz (E), evitando por lo tanto la entrada de oxígeno en la resina termoplástica (A), o que la sal de metal de transición (B) permanezca en la proximidad de la interfase entre la resina termoplástica (A) y la resina de matriz (E), y de este modo es improbable que se produzca una reacción de oxidación en la porción interna de la resina termoplástica (A). Cuando el tamaño de partícula es grande, la absorbencia de oxígeno puede ser insuficiente.

30 Además, cuando la resina de matriz (E) es una resina altamente polar tal como una resina de alcohol polivinílico, es preferible que la resina termoplástica (A) tenga el grupo funcional hidrófilo que se ha descrito anteriormente (un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo amino, un grupo aldehído, un grupo carboxilo, un grupo epoxi, un grupo éster, un grupo anhídrido carboxílico, un grupo polar que contiene boro (por ejemplo, un grupo de ácido borónico, un grupo de éster borónico, un grupo de anhídrido borónico, un grupo boronato), etc. En particular, es preferible que la resina termoplástica (A) tenga un grupo hidroxilo, un grupo epoxi o un grupo de anhídrido de ácido.

35 Además, cuando la composición de resina que absorbe oxígeno de la presente invención contiene una cantidad adecuada del compatibilizador (F), se pueden obtener sistemáticamente los efectos que se han descrito anteriormente.

40 Un índice de fluidez preferente (MFR) (210 °C, 2160 g de carga, de acuerdo con la norma JIS K7210) de la composición de resina que absorbe oxígeno de la presente invención es de 0,1 a 100 g/10 min, más preferentemente de 0,5 a 50 g/10 min, e incluso más preferentemente de 1 a 30 g/10 min. Cuando el índice de fluidez de la composición de resina de la presente invención no está comprendido dentro del intervalo anterior, la procesabilidad del moldeo en fundido a menudo puede llegar a ser insatisfactoria.

45 La tasa de absorción de oxígeno de la composición de resina que absorbe oxígeno de la presente invención es preferentemente 0,01 ml/(g·día) o superior, y más preferentemente 0,05 ml/(g·día) o superior. Aquí, la tasa de absorción de oxígeno es un volumen de oxígeno que es absorbido por una película hecha con la composición de resina por cada unidad de peso en una unidad de tiempo, cuando se deja que la película permanezca al aire con un volumen predeterminado. Se mostrará un procedimiento específico de medida en los Ejemplos que se describen a continuación. La composición se puede formar en un producto moldeado que tiene una forma deseada al mezclar y moldear los componentes de la composición como se describe a continuación.

50 La composición de resina que absorbe oxígeno de la presente invención puede presentar una elevada tasa de absorción de oxígeno durante la etapa inicial, es decir, dentro de 1 a 3 días después de la producción. La composición de resina que absorbe oxígeno de la presente invención, incluso cuando se usa como resina de matriz

(E) una resina de barrera frente al gas, se puede configurar para que presente una tasa inicial de absorción de oxígeno por cada mol de doble enlace carbono-carbono como se mide hasta el tercer día con una HR de un 100 % a 23 °C de acuerdo con el procedimiento que se describe a continuación de 0,10 mol/día o superior, o se puede configurar para que presente 0,15 mol/día o superior.

- 5 En la composición de resina que absorbe oxígeno de la presente invención, se puede conseguir alta transparencia, incluso cuando la resina termoplástica (A) y la resina de matriz (E) tienen diferentes índices de refracción. La neblina interior de la composición de resina de la presente invención se puede controlar hasta 10 o menos, más preferentemente 5,0 o inferior, e incluso más preferentemente 1,0 o inferior, incluso cuando está contenida la resina de matriz (E) y los componentes (A) y (E) no tienen el mismo índice de refracción.
- 10 Los componentes de la composición de resina que absorbe oxígeno de la presente invención se mezclan y se procesan en un producto deseado. Un procedimiento para mezclar los componentes de la composición de resina de la presente invención no está particularmente limitado. El orden de mezcla de los componentes tampoco está particularmente limitado. Por ejemplo, cuando se mezclan la resina termoplástica (A), la sal de metal de transición (B), la resina de matriz (E), el compatibilizador (F) y el antioxidante (C), se pueden mezclar simultáneamente, o se
- 15 pueden mezclar primero la resina termoplástica (A), el antioxidante (C), la sal de metal de transición (B) y el compatibilizador (F) y después la resina de matriz (E) se mezcla con los mismos. Como alternativa, se pueden mezclar primero la resina termoplástica (A), el antioxidante (C) y el compatibilizador (F), y después se pueden mezclar con los mismos la sal de metal de transición (B) y la resina de matriz (E); o se pueden mezclar primero la sal de metal de transición (B) y la resina de matriz (E), y después se pueden mezclar con los mismos la resina termoplástica (A), el antioxidante (C) y el compatibilizador (F). Además, se pueden mezclar primero la resina termoplástica (A), el antioxidante (C), la resina de matriz (E) y el compatibilizador (F), y después se pueden mezclar con los mismos la sal de metal de transición (B); o se pueden mezclar primero la sal de metal de transición (B) y el compatibilizador (F), y después se pueden mezclar con los mismos la resina termoplástica (A), el antioxidante (C) y la resina de matriz (E). Además, se puede mezclar una mezcla obtenida al mezclar la resina termoplástica (A), el antioxidante (C), la resina de matriz (E) y el compatibilizador (F) con una mezcla obtenida al mezclar la sal de metal de transición (B) y la resina de matriz (E).

Un procedimiento específico de mezcla es preferentemente el procedimiento de amasado en fundido en vista de la simplicidad del procedimiento y del coste. En este caso, es preferible el uso de un aparato que tenga alta capacidad de amasado para permitir que los componentes se dispersen fina y uniformemente, ya que ésto puede proporcionar buena absorción de oxígeno y buena transparencia y puede prevenir que se generen o que se mezclen geles y agregados.

Los ejemplos de aparatos que pueden proporcionar un alto nivel de amasado incluyen amasadores continuos tales como una mezcladora intensiva continua, una extrusora de doble tornillo de tipo amasado (co-rotación o contra-rotación), un rodillo de mezclado, y un Co-amasador; amasadoras por lotes tales como una mezcladora de alta velocidad, una mezcladora Banbury, una mezcladora intensiva, y una amasadora a presión; un aparato que usa un disco giratorio que tiene un mecanismo de trituración tal como un molino de piedras, por ejemplo, una extrusora de amasado KCK de KCK Co., Ltd.; un aparato con una extrusora de tornillo único provista con una sección de amasado (por ejemplo, Dulmage y CTM); amasadoras simples tales como una mezcladora de cinta y una mezcladora Brabender. Entre estos aparatos, son preferentes las amasadoras continuas. Los ejemplos de mezcladoras intensivas continuas disponibles en el mercado 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 una extrusora de tornillo único corriente abajo de dicha amasadora para realizar el amasado y la formación de microgránulos por extrusión simultáneamente. Además, los ejemplos de extrusoras de amasado de doble tornillo equipadas con un disco de amasado o un rotor de amasado incluyen TEX de Japan Steel Works, Ltd., ZSK de Werner & Pfleiderer Corp., TEM de Toshiba Machine Co., Ltd., y PCM de Ikegai Tekko Co, Ltd. Se puede usar una amasadora única, o se pueden acoplar dos o más amasadoras para su uso.

La temperatura de amasado está normalmente en el intervalo de 50 a 300 °C. Es preferible realizar la extrusión a temperaturas bajas con el puerto de la tolva cerrado herméticamente con nitrógeno para prevenir la oxidación de la resina termoplástica (A). Cuanto más largo es el tiempo de amasado, el resultado es mejor. Sin embargo, en vista de impedir de la oxidación de la resina termoplástica (A) y de la eficacia de la producción, el tiempo de amasado normalmente es de 10 a 600 segundos, preferentemente de 15 a 200 segundos, e incluso más preferentemente de 15 a 150 segundos.

La composición de resina de la presente invención se puede moldear en diversos productos moldeados tales como películas, láminas, envases, u otros materiales de envasado usando diversos procedimientos de moldeo cuando sea apropiado. En este caso, primero se puede microgranular la composición de resina de la presente invención y después someter a moldeo, o los componentes de la composición de resina se pueden mezclar en seco y someter directamente al moldeo.

Con respecto a los procedimientos de moldeo y a los productos moldeados, por ejemplo, la composición de resina se puede moldear en películas, láminas, tubos y similares mediante el moldeo por extrusión en fundido, en envases mediante moldeo por inyección, y en envases huecos de tipo botella mediante moldeo por soplado. Para el moldeo

por soplado, es preferible el uso de moldeo por soplado con extrusión en el que se forma un parisón mediante moldeo por extrusión y soplado para obtener un producto moldeado, así como moldeo por soplado e inyección en el que se forma una forma previa mediante moldeo por inyección y se sopla para obtener un producto moldeado.

- 5 En la presente invención, un producto moldeado producido mediante el procedimiento de moldeo que se ha descrito anteriormente puede estar compuesto de una capa única, pero es preferible que el producto moldeado esté en forma de una estructura multicapa obtenida al laminar las capas hechas con la composición de resina de la presente invención y otras capas, en vista de proporcionar características tales como propiedades mecánicas, propiedades de barrera frente al vapor de agua, y propiedades de barrera frente al oxígeno adicionales.

- 10 Los ejemplos de una estructura de capa de la estructura multicapa incluyen 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 los que x representa una capa hecha con una resina distinta a la composición de resina de la presente invención, y representa una capa de la composición de resina de la presente invención, y z representa una capa de resina adhesiva, pero la estructura no está limitada a estos ejemplos. Cuando se proporcionan una pluralidad de capas x, el tipo de cada capa puede ser igual o diferente. Una capa de una resina recuperada hecha con restos generados por el recorte durante el moldeo se puede formar separadamente, o dicha resina recuperada se puede mezclar con una capa hecha con otra resina. El espesor de cada capa de la estructura multicapa no está particularmente limitada. La relación del espesor de la capa en relación con el espesor total de las capas es preferentemente de un 2 a un 20 % en vista de la moldeabilidad, el coste o similar.

- Una resina termoplástica es preferible como resina para su uso en la capa x en vista de la procesabilidad o similar. Los ejemplos de dicha resina termoplástica incluyen, pero no se limitan a, las siguientes resinas: poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, copolímero de etileno-propileno, un copolímero que incluye etileno o propileno (un copolímero que incluye etileno o propileno y al menos uno de los siguientes monómeros: α -olefinas tales como 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 sales, ésteres parciales o completos, nitrilos, amidas, y anhídridos de los mismos; carboxilatos de vinilo tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butilato de vinilo, octanoato de vinilo, dodecanoato de vinilo, estearato de vinilo, y araquidonato de vinilo; compuestos de vinilsilano tales como de viniltrimetoxisilano; ácidos sulfónicos insaturados y sales de los mismos; alquiltioles; vinil pirrolidonas y similares), poli(4-metil-1-penteno), y poli(1-buteno); poliésteres tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, y naftalato de polietileno; poliamidas tales como poli ϵ -caprolactama, polihexametilen adipamida, y polimetaxililen adipamida; cloruro de polivinilideno; cloruro de polivinilo; poliestirenos; poliacrilonitrilos; policarbonatos; y poliácrilatos. La capa hecha con dicha resina termoplástica puede estar sin orientar, orientada uniaxialmente o biaxialmente o enrollada.

- Entre las resinas termoplásticas, son preferentes las poliolefinas debido a su resistencia a la humedad, propiedades mecánicas, economía, propiedades de termosellado y similares. Los poliésteres son preferentes debido a sus propiedades mecánicas, resistencia al calor y similares.

- 35 Por otro lado, no existe ninguna limitación en particular con respecto a la resina adhesiva para su uso en la capa z, siempre que pueda unir las capas entre sí. Se usan preferentemente adhesivos de curado de un componente o de dos componentes de poliuretano o de poliéster y resinas de poliolefina modificadas con ácido carboxílico y similares. La resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico es un polímero o un copolímero de olefina que incluye como componente copolimerizado un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido del mismo (por ejemplo, anhídrido maleico); o un copolímero de injerto obtenido al injertar un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido del mismo a un polímero de olefina o a un copolímero.

- Entre éstos, es más preferente una resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico. En particular, la adhesión con la capa y es mayor cuando la capa x es una resina de poliolefina. Los ejemplos de dicha resina de poliolefina modificada con ácido carboxílico incluyen una resina obtenida por modificación de ácido carboxílico de un polietileno (polietileno de densidad muy baja, polietileno de densidad baja, polietileno lineal de densidad baja), polipropileno, copolímero de polipropileno, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, y un copolímero de etileno-éster (met)acrílico (éster metílico, éster etílico o similares).

- Los ejemplos de procedimientos para producir la estructura multicapa incluyen, pero no se limitan a, laminación por extrusión, laminación en seco, moldeo por coinyección, y moldeo por coextrusión. Los ejemplos del moldeo por coextrusión incluyen laminación por coextrusión, moldeo de la lámina por coextrusión, coextrusión de la película soplada, y moldeo por soplado y coextrusión.

- Una lámina, película, parisón y similar de la estructura multicapa obtenida de este modo se puede recalentar adicionalmente a una temperatura inferior a la del punto de fusión de las resinas contenidas y estirar uniaxialmente o biaxialmente mediante termoformación tal como formación de dibujos, enrollado, orientación pantográfica, orientación de la película soplada o moldeo por soplado y extrusión, de modo que se puede obtener un producto moldeado estirado.

Los productos moldeados que usan la estructura multicapa se pueden usar en diversas aplicaciones. En particular, las ventajas proporcionadas por la estructura multicapa son importantes cuando la estructura multicapa se usa como

un envase multicapa. Además, una estructura de múltiples capas, en la que se proporciona capas que tienen fuertes propiedades de barrera frente al vapor de agua en ambos lados de una capa hecha con la composición de resina de la presente invención o en el lado expuesto a humedad elevada cuando se usa la estructura multicapa, es preferible en la que el periodo de retención de la función de neutralización de oxígeno de la estructura multicapa es particularmente prolongado, y como resultado, las propiedades de barrera frente al gas muy fuertes se pueden mantener durante un largo periodo de tiempo. Por otro lado, es preferible un envase multicapa, que tiene la capa de la composición de resina como la capa más interna, en el que la función de neutralización de oxígeno se ejerce rápidamente en el interior del envase.

Además, la composición de resina de la presente invención presenta buena transparencia cuando se selecciona una resina apropiada. Por lo tanto, dicha composición es más adecuada para su uso como un envase de envasado a través del que es claramente visible el contenido del mismo. En conexión con dichos envases para envasado, las dos realizaciones siguientes de envases para envasado satisfacen un estricto requisito de transparencia y de este modo reciben particularmente el beneficio de la composición de resina de la presente invención. Es decir, una realización es un envase compuesto por una película multicapa que tiene un espesor total de 300 μm o inferior y que incluye una capa hecha con la composición de resina de la presente invención y al menos una capa de poliéster termoplástico (PES). Las realizaciones de dichos envases se describen a continuación en este orden.

El envase compuesto por una película multicapa que tiene un espesor total de 300 μm o inferior y que incluye una capa hecha con la composición de resina de la presente invención es un envase flexible compuesto por una estructura multicapa que tiene un espesor total relativamente pequeño y normalmente se procesa en forma de una bolsa o similar. Este envase tiene excelentes propiedades de barrera frente al gas y, además, tiene una función de neutralización de oxígeno continua, y la producción del mismo es sencilla. Por lo tanto, este envase es muy útil para el envasado de un producto que tiene una alta sensibilidad al oxígeno y es susceptible a la degradación.

En la película multicapa fina que tiene un espesor total de 300 μm o inferior, incluso la transparencia de la misma se deteriora con el tiempo, el grado de deterioro de la transparencia es pequeño, y en consecuencia se puede mantener la transparencia del envase de película multicapa. Como se ha descrito anteriormente, el espesor de esta película multicapa es preferentemente 300 μm o inferior, más preferentemente 250 μm o inferior, e incluso más preferentemente 200 μm o inferior, para retener la buena transparencia y flexibilidad. Por otro lado, el espesor total de todas las capas es preferentemente 10 μm o superior, más preferentemente 20 μm o superior, e incluso más preferentemente 30 μm o superior, en vista de la resistencia mecánica como un envase.

Cuando se produce el envase multicapa compuesto por una película multicapa que tiene un espesor total de 300 μm o inferior, no existe ninguna limitación en particular con respecto a un procedimiento para producir la película multicapa. Por ejemplo, la película multicapa se puede obtener por laminación de una capa de la composición de resina de la presente invención y una capa de otra resina termoplástica mediante una técnica tal como laminación en seco o laminación por coextrusión.

En el caso de laminación en seco, se pueden usar películas no orientadas, películas orientadas uniaxialmente, películas orientadas biaxialmente, películas enrolladas y similares. Entre dichas películas, son preferentes una película de polipropileno orientada biaxialmente, una película de tereftalato de polietileno orientada biaxialmente y una película de poli ϵ -caprolactama orientada biaxialmente en vista de la resistencia mecánica. La película de polipropileno orientada biaxialmente también es particularmente preferente en vista de la resistencia a la humedad. Cuando se usa una película no orientada o una película orientada uniaxialmente, la película laminada se puede recalentar y estirar uniaxialmente o biaxialmente mediante termoformación tal como formación de dibujos, enrollado, orientación pantográfica u orientación de la película soplada, de modo que se puede formar una película multicapa orientada.

Para cerrar herméticamente el envase multicapa obtenido, también es preferible formar una capa hecha con una resina termosellable en al menos una superficie de la capa más externa de la película multicapa en el procedimiento de producción de la película multicapa. Dichas resinas termosellables incluyen poliolefinas tales como polietileno, y polipropileno.

La película multicapa obtenida de este modo se puede procesar, por ejemplo, en una forma de bolsa y de este modo se puede usar como un recipiente para envasado que se rellena con un material. Dicho recipiente de envasado es flexible y práctico, y tiene buena transparencia y propiedades neutralizadoras de oxígeno, y por lo tanto es muy útil para materiales de envasado que son susceptibles a la degradación en presencia de oxígeno, en particular, para alimentos o similares.

El envase multicapa que incluye al menos una capa hecha con la composición de resina de la presente invención y al menos una capa de PES tiene mejores propiedades de barrera frente al gas y una excelente función de neutralización de oxígeno, y además, presenta buena transparencia al seleccionar una resina apropiada. Por lo tanto, el envase multicapa se usa en diversas formas tales como un envase con forma de bolsa, un envase con forma de taza, un envase moldeado por soplado o similares. Entre éstos, la presente realización se puede aplicar particularmente bien a los envases moldeados por soplado, especialmente botellas.

Para el PES para uso en el envase multicapa de la presente invención que incluye una capa hecha con la composición de resina termoplástica de la presente invención y la capa de PES, se usa un polímero de condensación que incluye un ácido dicarboxílico aromático o un éster de alquilo del mismo y un diol como componentes principales. En particular, el PES que incluye tereftalato de etileno como componente principal es preferible para conseguir el objetivo de la presente invención. Específicamente, la relación total (% en moles) de una unidad de ácido tereftálico y una unidad de etilenglicol es preferentemente de un 70 % en moles o superior, y más preferentemente de un 90 % en moles o superior, de los moles totales de todas las unidades estructurales del PES. Si la relación total de la unidad de ácido tereftálico y de la unidad de etilenglicol es inferior a un 70 % en moles, el PES resultante es amorfo, de modo que la resistencia mecánica es insuficiente. Además, cuando se forma un envase por estiramiento y después los materiales se rellenan en caliente en el envase, la contracción térmica es tan grande que puede hacer que no se ponga en uso práctico. Además, cuando se realiza polimerización en fase sólida para reducir los oligómeros contenidos en la resina, es probable que se produzca adherencia debido al reblandecimiento de la resina, que puede hacer que la producción sea difícil. El PES que se ha descrito anteriormente puede contener, si fuera necesario, una unidad de compuesto bifuncional distinta a la unidad de ácido tereftálico y a la unidad de etilenglicol. Más específicamente, el PES puede contener una unidad de neopentil glicol, una unidad de ciclohexano dimetanol, una unidad de ácido ciclohexano dicarboxílico, una unidad de ácido isoftálico, una unidad de ácido naftalenodicarboxílico o similares en el intervalo en el que no se producen los problemas que se han descrito anteriormente. No existe ninguna limitación en particular con respecto al procedimiento para producir el PES, y se puede seleccionar un procedimiento conocido cuando sea apropiado.

El procedimiento para producir el envase multicapa de la presente invención que incluye al menos una capa hecha con la composición de resina y al menos una capa de PES no está particularmente limitado, pero es preferible el uso de moldeo por soplado y coinyección en vista de la productividad. En el moldeo por soplado y coinyección, el envase se produce sometiendo a un precursor de un envase (parisón) obtenido mediante moldeo por coinyección a moldeo por soplado y estirado.

En el moldeo por coinyección, en general, cada una de las resinas que van a constituir las capas de la estructura multicapa se guían en boquillas concéntricas a partir de dos o más cilindros de inyección y se inyectan en un solo molde simultáneamente o alternativamente en tiempos no sincronizados, y después se realiza una operación de sujeción para el moldeo. Por ejemplo, se puede producir un parisón mediante, pero no se limita a, los siguientes procedimientos: (1) se inyectan primero capas de PES para las capas interna y externa, después se inyecta la composición de resina para la capa intermedia, produciendo por lo tanto un envase moldeado de una estructura de tres capas de PES / composición de resina / PES; y (2) primero se inyectan las capas de PES para las capas interna y externa, después se inyecta la composición de resina, y se inyecta otra capa de PES simultáneamente con la inyección de la composición de resina o posteriormente, produciendo por lo tanto un envase moldeado de una estructura de cinco capas de PES / composición de resina / PES / composición de resina / PES. Además, cuando sea necesario, se puede disponer una capa de resina adhesiva entre la capa de la composición de resina y la capa de PES en las estructuras con capas que se han descrito anteriormente.

Con respecto a las condiciones para el moldeo por inyección, el PES se inyecta preferentemente a una temperatura en el intervalo de 250 a 330 °C, más preferentemente de 270 a 320 °C, e incluso más preferentemente de 280 a 310 °C. Si la temperatura de inyección para el PES es inferior a 250 °C, el PES no se funde suficientemente, y el producto moldeado resultante puede contener sustancias sin fundir (es decir, ojos de pescado), empeorando por lo tanto la apariencia, y además, causando el deterioro de la resistencia mecánica del producto moldeado. En algunos casos extremos, el par de torsión del tornillo para la inyección del PES puede aumentar, de manera que la máquina de moldeo puede tener un fallo de funcionamiento. Por otro lado, si la temperatura de inyección para el PES supera los 330 °C, la descomposición del PES es significativa, lo que puede conducir a un peso molecular reducido, de modo que la resistencia mecánica del producto moldeado puede disminuir. Además, los gases tales como el acetaldehído generado durante la descomposición pueden deteriorar las propiedades de los materiales que van a rellenar el producto moldeado, y además, los oligómeros generados durante la descomposición pueden teñir el molde significativamente, el producto moldeado resultante tiene mal aspecto.

La composición de resina se inyecta preferentemente a una temperatura en el intervalo de 170 a 250 °C, más preferentemente de 180 a 240 °C, e incluso más preferentemente de 190 a 230 °C. Si la temperatura de inyección para la composición de resina es inferior a 170 °C, la composición de resina puede no fundir suficientemente, y el producto moldeado resultante puede contener sustancias sin fundir (es decir, ojos de pescado), empeorando por lo tanto el aspecto. En algunos casos extremos, el par de torsión del tornillo para la inyección puede aumentar, de modo que la máquina de moldeo puede tener un fallo de funcionamiento. Por otro lado, cuando la temperatura de inyección para la composición de resina supera los 250 °C, la oxidación de la resina termoplástica (A) puede continuar, de modo que las propiedades de barrera frente al gas y la función de neutralización de oxígeno de la composición de resina se pueden degradar. Al mismo tiempo, el producto moldeado resultante puede tener un mal aspecto por los materiales coloreados y gelificados o la fluidez de la composición de resina que se está inyectando se puede desordenar o bloquear por el gas de descomposición y los materiales gelificados, de modo que la capa de la composición de resina puede tener áreas defectuosas. En algunos casos extremos, los materiales gelificados hacen imposible realizar el moldeo por inyección. Es preferible cerrar herméticamente la tolva de suministro con nitrógeno para suprimir el avance de la oxidación de la composición durante la fusión.

La composición de resina de la presente invención se puede formar primero en microgránulos mediante mezcla en fundido de los componentes de la materia prima, y después los microgránulos se pueden suministrar a la máquina de moldeo. Como alternativa, los componentes se pueden mezclar en seco, y después la mezcla en seco se puede alimentar a la máquina de moldeo.

- 5 El espesor total del parisón obtenido de este modo está preferentemente en el intervalo de 2 a 5 mm, y el espesor total de la capa o de las capas de la composición de resina está preferentemente en el intervalo de 10 a 500 μm .

El parisón que se ha descrito anteriormente está directamente en su estado de alta temperatura, de otro modo después de haber sido recalentado con un miembro del calentamiento tal como un calentador de bloque, un calentador de infrarrojos o similar, y se transfiere al procedimiento de soplado y estirado. En el procedimiento de soplado y estirado, el parisón calentado se estira de una a cinco veces en la dirección de la máquina y después se sopla de una a cuatro veces con aire comprimido o similar, de modo que se puede producir el envase multicapa moldeado por soplado e inyección de la presente invención. La temperatura del parisón está preferentemente en el intervalo de 75 a 150 $^{\circ}\text{C}$, más preferentemente de 85 a 140 $^{\circ}\text{C}$, incluso más preferentemente de 90 a 130 $^{\circ}\text{C}$, y más preferentemente de 95 a 120 $^{\circ}\text{C}$. Si la temperatura del parisón supera los 150 $^{\circ}\text{C}$, el PES tiende a cristalizar, lo que puede dar como resultado un blanqueamiento del envase resultante o un aumento de la deslaminación entre las capas del envase. Por otro lado, si la temperatura del parisón es inferior a 75 $^{\circ}\text{C}$, el PES se puede ver alterado y aparece un color de tipo perla, de modo que la transparencia del envase se puede ver afectada.

El espesor total de la parte del cuerpo del envase multicapa obtenido de este modo normalmente está en el intervalo de 100 a 2000 μm y preferentemente de 150 a 1000 μm , y puede variar dependiendo del uso. En este caso, el espesor total de las capas de la composición de resina está preferentemente en el intervalo de 2 a 200 μm , y más preferentemente de 5 a 100 μm .

De esta manera, se obtiene el envase multicapa que incluye la capa hecha con la composición de resina de la presente invención y la capa de PES. El envase puede conseguir elevada transparencia y tiene excelentes propiedades de barrera frente al gas y función de neutralización de oxígeno, y no genera ninguna sustancia olorosa por la absorción de oxígeno. Por lo tanto, el envase se usa como un envase para materiales susceptibles a la degradación en presencia de oxígeno, tales como alimentos y productos farmacéuticos. En particular, es de uso significativo como un envase para alimentos y bebidas tales como cerveza, en los que el sabor es importante.

Además, la composición de resina de la presente invención es adecuada para su uso como embalaje de un envase (junta), especialmente como una junta para una tapa de un envase. En este caso, no existe ninguna limitación en particular con respecto al material del cuerpo de la tapa, y se pueden usar los materiales que se usan generalmente en la técnica de las resinas termoplásticas y de los metales. La tapa facilitada con esta junta presenta excelentes propiedades de barrera frente al gas y función de neutralización de oxígeno de larga duración, y no genera ninguna sustancia olorosa por la absorción de oxígeno. Por lo tanto, esta tapa es muy útil como una tapa usada para envases de un producto que tienen alta sensibilidad al oxígeno y son susceptibles a la degradación, en particular, alimentos y bebidas en los que el sabor es importante.

Ejemplos

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle por medio de los ejemplos, pero la invención no está limitada a los mismos. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, el análisis y la evaluación se realizaron de la siguiente manera.

- 40 (1) Estructura molecular de la resina termoplástica (A):

La estructura molecular se determinó basándose en el espectro obtenido por RMN ^1H (resonancia magnética nuclear) medido usando cloroformo deuterado como disolvente (se usó el "Modelo JNM-GX-500" fabricado por JEOL Ltd.).

- (2) Relación de las unidades estructurales trans en la resina termoplástica (A):

45 La relación se determinó basándose en el espectro obtenido por RMN ^{13}C (resonancia magnética nuclear) medida usando cloroformo deuterado como disolvente (se usó el "Modelo JNM-GX-500" fabricado por JEOL Ltd.).

- (3) Peso molecular ponderado medio y peso molecular promedio en número de la resina termoplástica (A):

La medida se realizó por cromatografía de permeación en gel (GPC), y los valores se representaron en términos de poliestireno. Las condiciones detalladas de la medida son como sigue a continuación:

- 50 <Condiciones analíticas>

Aparato: SYSTEM-11 para cromatografía de permeación en gel (GPC) fabricado por Shodex
 Columna: KF-806L (Shodex) (temperatura de la columna: 40 $^{\circ}\text{C}$)
 Fase móvil: tetrahidrofurano (THF) (caudal: 1,0 ml/min)
 Ejecución: 15 min

Detector: RI
 Filtración: filtro de 0,45 μm
 Concentración: 0,1 %
 Cantidad de inyección: 100 μl
 Muestra: poliestireno
 Análisis: Empower

La cantidad de oligómero que tiene un peso molecular de 1000 o inferior se calculó dividiendo el área de la parte correspondiente al peso molecular de 1000 o inferior en términos de poliestireno entre el área total del pico en un gráfico del GPC que se ha descrito anteriormente.

(4) Contenido de etileno y grado de saponificación del EVOH:

El contenido de etileno y el grado de saponificación del EVOH se calcularon basándose en el espectro obtenido por RMN ^1H medido usando dimetilsulfóxido deuterado como disolvente (se usó "JNM-GX-500" fabricado por JEOL Ltd.).

(5) Tamaño de las partículas de la resina termoplástica (A) dispersas en la composición de resina:

La medida se realizó mediante los dos procedimientos (procedimiento *a* y procedimiento *b*) que se describen a continuación:

(5.1) Procedimiento *a* (procedimiento de observación convencional): Los componentes de la composición de resina se amasaron y se moldearon, de modo que se obtuvo una película que tenía un espesor predeterminado. De acuerdo con un procedimiento estándar, esta película se cortó con un microtomo en una dirección perpendicular a la superficie de la película, y el platino se depositó por vapor en una atmósfera a presión reducida en la sección transversal expuesta por el corte. La sección transversal en la que el platino se había depositado por vapor se fotografió usando un microscopio de barrido electrónico (SEM) con 10000 aumentos. En esta fotografía se seleccionó un área que contenía aproximadamente 20 partículas de la resina termoplástica (A) y se midió el tamaño de partícula de cada partícula presente en la imagen en el área. Se calculó el promedio y se usó como tamaño de las partículas dispersas. Para el tamaño de partícula de cada partícula, se midió el eje mayor (longitud de la parte más larga) observado en la fotografía y éste se usó como tamaño de partícula. El corte de la película se realizó en cualquier dirección para una película de prensa y se realizó perpendicularmente a la dirección de la extrusión para una película extruida, y se fotografiaron las caras de la sección transversal a partir de la dirección perpendicular a la sección transversal.

(5.2) Procedimiento *b* (procedimiento de tinción con osmio: en lo sucesivo en el presente documento a veces mencionado como "procedimiento de tinción con Os" o "procedimiento con Os"): Los componentes de la composición de resina se amasaron y se moldearon, de modo que se obtuvo una película que tenía un espesor específico (20 μm). Esta película se cortó hasta un tamaño predeterminado y se sometió a incrustación de resina usando un conjunto EPON812 fabricado por TAAB Laboratories Equipment Ltd., y se cortó en la dirección perpendicular a la superficie de la película a temperaturas ordinarias usando un microtomo (Ultracut-S fabricado por Leica). Por ejemplo, una película que tiene una orientación, tal como una película moldeada por extrusión, se cortó en la dirección longitudinal (dirección MD) o en la dirección perpendicular a la dirección longitudinal (dirección TD) cuando fue necesario. El corte se realizó usando una cuchilla de diamante a una velocidad de 0,8 $\mu\text{m/s}$ para dar una pieza que tenía un espesor de 70 nm. Después, esta pieza se sometió a tinción permitiendo que la pieza permaneciera en una atmósfera de tetróxido de osmio en fase de vapor durante tres horas, y se fotografió la pieza de la muestra resultante con un sistema de cámara digital (HITACHI UKT-2500) que usaba un microscopio electrónico de tipo transmisión (TEM) (MICROSCOPIO ELECTRÓNICO HITACHI H-800) con un voltaje de aceleración de 100 kV y un ajuste del aumento a 3000. Se observaron las partículas de la resina termoplástica (A) en la fotografía, y se midieron la longitud del eje mayor y del eje menor de cada partícula que tenía un tamaño de 0,005 μm o superior mostrados en una imagen de la fotografía (longitud de 6,89 μm X ancho de 8,63 μm), y se calcularon el promedio del eje mayor y el promedio del eje menor. Para la medida y el cálculo de los valores, se usó Image-Pro Plus Ver. 4.0 fabricado por Planetron, la calibración a escala de los datos de imagen se realizaron basándose en la ampliación de la fotografía para dar los valores en unidades de μm .

Cuando se comparan los dos procedimientos que se han descrito anteriormente, el tamaño de partícula obtenido mediante el procedimiento *b* se puede observar significativamente más pequeño que el obtenido mediante procedimiento *a* de la misma muestra. Esto puede ser debido a que en el procedimiento *a*, una parte de la resina de base adyacente a las partículas de la resina termoplástica (A) se reconocen como una parte de las partículas. Por otro lado, se supone que en el procedimiento *b*, ya que la parte del doble enlace en la resina está teñida, se puede identificar un tamaño de partícula más preciso. En la presente memoria descriptiva, a menos que se indique lo contrario, la medida se realizó mediante el procedimiento *a*, y cuando se indica como el procedimiento con Os, la medida se realizó mediante el procedimiento *b*.

(Ejemplo de Síntesis 1) Síntesis de polioctenileno (A-1)

Un matraz de 5 l con tres bocas de vidrio equipado con un agitador y un termómetro se purgó con nitrógeno seco y

después se cargó con 624 g de heptano en el que se disolvieron 110 g (1,0 mol) de cis-cicloocteno y 187 mg (1,7 mmol) de cis-4-octeno en el matraz.

A continuación, se preparó una solución de catalizador en la que se habían disuelto 8,48 mg (10 μ mol) de dicloruro de benciliden(1,3-dimesitilimidazolidin-2-iliden)(triciclohexilfosfina) rutenio en 1 g de tolueno, y esta solución se añadió rápidamente a la solución de heptano para efectuar la polimerización por metátesis con apertura del anillo a 70 °C. Cinco minutos más tarde, el análisis se realizó por cromatografía de gas (GC-14B fabricado por Shimadzu Corporation; columna: G-100 fabricada por Chemical Product Inspection Society), y se confirmó que el cis-cicloocteno había desaparecido.

A continuación, se añadieron 600 g de metanol a la mezcla de reacción resultante y se agitó a 40 °C durante 30 min. A partir de ese momento, la mezcla se dejó en reposo a 40 °C durante una hora para la separación y después se retiró la fase inferior (fase de metanol). Después, se añadieron de nuevo a esto 600 g de metanol y se agitó a 40 °C durante 30 min. A partir de ese momento, la mezcla se dejó en reposo a 40 °C durante una hora para la separación y después se retiró la fase inferior (fase de metanol). La fase superior restante (fase de heptano) se destiló para retirar el heptano a presión reducida, y el residuo se secó mediante un secador de vacío a 50 Pa a 40 °C durante 24 horas para dar 101,2 g (rendimiento: 90 %) de un polímero que tenía un peso molecular ponderado medio de 158000 y que contenía un oligómero que tenía un peso molecular de 1000 o inferior en una relación de un 8,5 %. La relación de la unidad estructural trans en la cadena principal de este polímero (polioctenileno (A-1)) fue de un 77 %. Además, en este polímero (polioctenileno (A-1)), la relación de dobles enlaces carbono-carbono en las cadenas laterales con relación a los dobles enlaces carbono-carbono totales fue de un 0 %. La relación relativa a los dobles enlaces carbono-carbono totales se puede representar como $100 \times b / (a+b)$, en la que la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono en la cadena principal es a (mol/g) y la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono en la cadena lateral es b (mol/g).

(Ejemplo de Síntesis 2) Síntesis del polioctenileno (A-2)

Se realizó la misma operación como en el Ejemplo de Síntesis 1 excepto en que la cantidad de cis-4-octeno fue de 374 mg (3,3 mmol) y se obtuvo un polímero que tenía un peso molecular ponderado medio de 89000 y que contenía un oligómero que tenía un peso molecular de 1000 o inferior en una relación de un 8,7 % en una cantidad de 91,5 g (rendimiento: 83 %). La relación de la unidad estructural trans en la cadena principal de este polímero (polioctenileno (A-2)) fue de un 76 %. Además, en este polímero (polioctenileno (A-2)), la relación de dobles enlaces carbono-carbono en las cadenas laterales con relación a los dobles enlaces carbono-carbono totales fue de un 0 %.

(Ejemplo de Síntesis 3) Síntesis del polioctenileno (A-3)

Se realizó la misma operación como en el Ejemplo de Síntesis 1 excepto en que la cantidad de cis-4-octeno fue de 18,7 mg (0,17 mmol) y se obtuvo un polímero que tenía un peso molecular ponderado medio de 390000 y que contenía un oligómero que tenía un peso molecular de 1000 o inferior en una relación de un 8,3 % en una cantidad de 97,0 g (rendimiento: 88 %). La relación de la unidad estructural trans en la cadena principal de este polímero (polioctenileno (A-3)) fue de un 79 %. Además, en este polímero (polioctenileno (A-3)), la relación de dobles enlaces carbono-carbono en las cadenas laterales con relación a los dobles enlaces carbono-carbono totales fue de un 0 %.

(Ejemplo de Síntesis 4) Síntesis del compatibilizador (F-1):

Primero, el copolímero de tribloque de estireno-butadieno hidrogenado-estireno se alimentó a una extrusora co-rotacional de doble tornillo TEM-35B (fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd.) a una tasa de 7 kg/hora mientras que el puerto de alimentación se purgaba con nitrógeno a una tasa de 1 l/min. Este copolímero de tribloque de estireno-butadieno hidrogenado-estireno tenía las siguientes propiedades físicas: peso molecular ponderado medio = 100400; estireno/butadieno hidrogenado = 18/82 (relación de peso); relación molar de enlace 1,2/enlace 1,4 en la unidad de butadieno = 47/53; grado de hidrogenación de la unidad de butadieno = 97 %; cantidad de dobles enlaces = 430 mmol/g; índice de fluidez (MFR) = 5 g/10 min (230 °C, 2160 g de carga); densidad = 0,89 g/cm³. A continuación, se suministró una mezcla de complejo de borano-trietilamina (TEAB) y éster de 1,3-butanodiol del ácido bórico (BBD) (relación de peso de TEAB/BBD = 29/71) se suministró desde un alimentador de líquidos 1 a una tasa de 0,6 kg/hora, y el 1,3-butanodiol se suministró desde un alimentador de líquidos 2 a una tasa de 0,4 kg/hora, y se amasó continuamente. Durante el amasado, la presión se reguló de tal modo que los manómetros en el conducto 1 y en el conducto 2 indicaban aproximadamente 2,7 kPa. Como resultado, se obtuvo un copolímero de tribloque (F-1) que contenía un grupo éster de 1,3-butanodiol del ácido bórico (BBDE) a una tasa de 7 kg/hora desde el puerto de descarga. La cantidad del grupo éster 1,3-butanodiol del ácido bórico en el copolímero fue de 210 μ mol/g.

La estructura y las condiciones de operación de la extrusora de doble tornillo usadas para la reacción son como siguen a continuación:

Diámetro del tornillo: 37 mm de Φ

L/D: 52 (15 bloques)

Alimentador de líquido: C3 (alimentador de líquido 1), C11 (alimentador de líquido 2)

Posición del conducto: C6 (conducto 1), C14 (conducto 2)

Estructura del tornillo: Se usaron anillos cerrados herméticamente entre C5 y C6, entre C10 y C11 y en la posición

de C12

Ajuste de la temperatura:	C1	Enfriamiento con agua
	de C2 a C3	200 °C
	de C4 a C15	250 °C
	troquel	250 °C

Rotación del tornillo: 400 rpm

(Ejemplo Comparativo de Síntesis 1) Síntesis del polibutadieno que contiene el grupo epoxi (A'-2)

Como materia prima, se usó polibutadieno "Nipol BR1220" fabricado por ZEON CORPORATION (peso molecular promedio en número: 160000; en lo sucesivo en el presente documento mencionado simplemente como polibutadieno (A'-1)). La relación de la unidad estructural trans en la cadena principal de este polímero (polibutadieno (A'-1)) fue de un 98 %. Además, en este polímero (polibutadieno (A'-1)), la relación de dobles enlaces carbono-carbono en las cadenas laterales con relación a los dobles enlaces carbono-carbono totales fue de un 2 %.

A un matraz divisible de 300 ml equipado con un condensador, un embudo de decantación, un termómetro y un agitador mecánico, se añadieron 25 g del polibutadieno (A'-1), 250 g de ciclohexano y 0,32 g de cloruro de trietilmetilamonio, y se disolvió totalmente mientras que se agitaba a 60 °C. La solución resultante se calentó a 70 °C, y se añadió a ésta una solución acuosa que tenía un pH de 3,1 que se había preparado por disolución de 0,15 g (0,05 mmol) tungstato de amonio y 0,33 g (3,3 mmol) de ácido fosfórico en 20 g de agua. A continuación, mientras que la mezcla resultante se agitaba vigorosamente a 70 °C, se añadieron gota a gota 5,21 g (0,046 mol) de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30 % durante 4 horas, y la mezcla de reacción se agitó adicionalmente durante 2 horas. Después de detener la agitación, la mezcla se separó en una fase orgánica (fase de ciclohexano) y una fase acuosa a 60 °C. La fase acuosa se separó y se retiró, y la fase orgánica se lavó con 100 ml de agua, después se lavó con 100 ml de una solución acuosa de carbonato sódico al 5 %, y adicionalmente se lavó dos veces con 100 ml de agua. El ciclohexano de la fase orgánica se retiró por destilación a presión reducida y el residuo resultante se secó a 80 °C y a una presión de 800 Pa durante 8 horas para dar un producto. El polibutadieno que contenía el grupo epoxi resultante (A'-2) (rendimiento: 33,2 g) se analizó con RMN ¹H. La relación de conversión de los dobles enlaces (relación de los dobles enlaces carbono-carbono consumidos) fue de un 10 %, la relación de epoxidación (relación de formación del grupo epoxi basándose en el la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono originales) fue de un 9,85 %, y de este modo la relación de selectividad (relación de formación del grupo epoxi basándose en la cantidad de los dobles enlaces carbono-carbono consumidos) fue de un 98,5 %. En este polímero, la relación de dobles enlaces carbono-carbono en las cadenas laterales con relación a los dobles enlaces carbono-carbono totales fue de un 2 %.

(Ejemplo Comparativo de Síntesis 2) Síntesis del polibutadieno que contiene el grupo hidroxilo (A'-3)

A un matraz divisible de 300 ml equipado con un condensador, un embudo de decantación, un termómetro y un agitador mecánico, se añadieron 25 g del polibutadieno que contiene el grupo epoxi (A'-2) que se obtuvo en el Ejemplo Comparativo de Síntesis 1, 250 g de THF y 10 g de una solución acuosa de ácido perclórico al 0,1 %, y la mezcla se agitó a 60 °C durante 6 horas. Después detener la agitación, la mezcla se enfrió a 25 °C y se neutralizó con 10 ml de una solución acuosa de amoniaco al 5 %. La mezcla de reacción resultante se añadió a 500 g de metanol, y se recogió un producto precipitado y se secó a 80 °C y una presión de 800 Pa durante 8 horas. El polibutadieno que contenía el grupo hidroxilo resultante (A'-3) (rendimiento: 23,5 g) se analizó con RMN ¹H. La relación de conversión de los grupos epoxi (relación de los grupos epoxi consumidos) fue de un 100 %, la relación de hidrólisis (relación de formación del grupo hidroxilo basándose en la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono originales) fue de un 98,5 %, y de este modo la relación de selectividad (relación de formación del grupo hidroxilo basándose en la cantidad de los grupos epoxi consumidos) fue de un 98,5 %. En este polímero, la relación de dobles enlaces carbono-carbono en las cadenas laterales con relación a los dobles enlaces carbono-carbono totales fue de un 2 %.

(Ejemplo Comparativo de Síntesis 3) Síntesis del copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno (A'-4)

En primer lugar, se colocaron 600 partes en volumen de ciclohexano, 0,16 partes en volumen de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TMEDA) y 0,094 partes en volumen de n-butilitio como iniciador en un autoclave equipado con agitador purgado previamente con nitrógeno seco. La temperatura se elevó a 50 °C y se alimentaron a esto 4,25 partes en volumen de monómeros de estireno, y la polimerización se realizó durante 1,5 horas. Después, la temperatura se redujo a 30 °C y se añadieron 120 partes en volumen de isopreno, y la polimerización se realizó durante 2,5 horas. Además, la temperatura se elevó de nuevo a 50 °C y se alimentaron a esto 4,25 partes en volumen de monómero de estireno, y la polimerización se realizó durante 1,5 horas.

A la mezcla de reacción resultante se añadieron como antioxidantes acrilato de 2-terc-butil-6-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenilo y tetraquis(3-lauriltiopropionato) de pentaeritritol en una cantidad de 0,15 partes en peso de cada uno con respecto a 100 partes en peso como la cantidad total de estireno y de isopreno. La mezcla de reacción

se vertió en metanol para precipitar un producto. Este producto se separó y se secó para dar un copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno (A'-4) al que se añadió el antioxidante.

El peso molecular promedio en número de este copolímero de tribloque de (A'-4) fue 85000, el contenido de estireno fue de un 14 % en moles, y el índice de fluidez (MFR) (210 °C, 2160 g de carga) fue de 7,7 g/10 min. Además, el contenido de dobles enlaces carbono-carbono en este copolímero de tribloque de (A'-4) resultante fue 0,014 mol/g, y la relación de dobles enlaces carbono-carbono en las cadenas laterales con respecto a los dobles enlaces carbono-carbono totales fue de un 55 %. Esta resina incluía un 0,12 % en peso de acrilato de 2-terc-butil-6-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenilo y un 0,12 % en peso de tetraquis(3-laurilpropionato) de pentaeritritol.

(Ejemplo 1.1) [Ejemplo de Referencia]

En primer lugar, se mezclaron en seco 100 partes en peso del polioctenileno (A-1) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 1 y 0,85 partes en peso de estearato de cobalto (II) (800 ppm en términos del átomo de cobalto), y se amasaron en fundido en una cantidad total de resina de 70,59 g usando una mezcladora de cilindros (MODELO LABO PLASTOMIL R100 fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) a una rotación del tornillo de 60 rpm a 190 °C mientras que la cámara se purgaba con nitrógeno, y la mezcla se retiró después de 5 minutos en la forma a granel. El producto a granel obtenido se cortó en microgránulos para dar los microgránulos de la composición de resina hechos con el polioctenileno (A-1) y estearato de cobalto.

Los microgránulos de la composición de resina obtenidos se suministraron a una máquina de moldeo por compresión (fabricada por Shindo Metal Industries) y se moldeó a una temperatura de extrusión de 200 °C para dar una lámina que tenía un espesor de 100 µm. La lámina obtenida se cortó para obtener una muestra de lámina de 0,1 g y la lámina se pesó de forma precisa. La lámina obtenida se enrolló durante 5 horas después de la formación de la lámina y se colocó en una botella estándar que tenía un volumen interno de 260 ml que se había rellenado con aire con una HR de un 50 % a 23 °C. El aire de la botella estándar contenía oxígeno y nitrógeno en una relación de volumen de 21:79. A continuación, se añadieron 5 ml de agua a la botella estándar, y la abertura de la botella estándar se cerró herméticamente con una lámina multicapa que incluía una capa de aluminio usando una resina de epoxi, y la botella se dejó en reposo a 60 °C. Después del cierre hermético, el aire interno se muestreó periódicamente con una jeringa para medir la concentración de oxígeno del aire por cromatografía de gas. El pequeño agujero formado a través de la lámina multicapa durante la medida se cerraba herméticamente con la resina de epoxi cada vez que se formaba el agujero. La cantidad de absorción de oxígeno de la composición de resina en una atmósfera con una HR de un 100 % a 60 °C se obtuvo mediante el cálculo de la cantidad de la disminución de oxígeno basándose en la relación de volumen de oxígeno a nitrógeno obtenida mediante la medida. La Figura 1 y la Tabla 1.1 muestran la cantidad de absorción de oxígeno (cantidad acumulativa) en 1 día (24 horas), 4 días (96 horas), 7 días (168 horas) y 14 días (336 horas) después del cierre hermético. La tasa de absorción de oxígeno se calculó basándose en los resultados obtenidos 4 días después y 7 días después del inicio de la medida, la tasa fue de 8,3 ml/(g·día). Además, la cantidad de absorción de oxígeno después de 14 días (cantidad acumulativa de absorción de oxígeno) se adoptó para calcular la cantidad de absorción de oxígeno de la resina por cada mol de doble enlace carbono-carbono de la resina contenido en la composición de resina, y el resultado fue de 1,88 moles. Los resultados se muestran en la Tabla 1.1.

Por separado se pesó de forma precisa 1 g de la misma lámina, enrollada 5 horas después de la formación de la lámina y colocada en una botella estándar que tenía un volumen interno de 85 ml que se había llenado con aire con una HR de un 50 % a 23 °C. Después, se añadió 1 ml de agua a la botella estándar, y la abertura de la botella estándar se cerró herméticamente con una lámina multicapa que incluía una capa de aluminio usando una resina de epoxi, y la botella se dejó en reposo a 60 °C durante 2 semanas. Después, se muestrearon 10 ml del gas del espacio de cabeza de la muestra en la botella con una jeringa hermética al gas, y el gas se recogió y se concentró en un tubo TENAX-TA a -40 °C. El gas recogido se desorbió mediante calentamiento rápido a 320 °C y se introdujo en GC/MS. La concentración y la introducción en GC/MS del gas generado se realizaron usando un aparato de concentración, Muestreador del Espacio de Cabeza JHS-100A.

Las condiciones de medida de GC/MS son como siguen a continuación.

Aparato de desorción térmica: Muestreador del Espacio de Cabeza JHS-100A (fabricado por Japan Analytical Industry Co., Ltd.)

Temperatura de Redesorción: 320 °C, 25 s.

Aparato para MS: Espectrómetro de masas JMS SX102A (fabricado por JEOL Ltd.)

Procesamiento de datos: Sistema de procesamiento de datos MS-MP 7000 (fabricado por JEOL Ltd.)

Aparato para GC: HP 5890 (fabricado por Hewlett Packard)

Gas vehículo: Helio 20 ml/min

Columna: Pora PROT Q 25 m X 0,32 mm ID

Temperatura de la columna: de 80 °C a 250 °C (tasa de aumento de temperatura: 8 °C/min)

Temperatura de entrada: 270 °C

Temperatura del separador: 270 °C

El gas acetona se recogió en una botella de recogida de vacío y se diluyó con gas nitrógeno para preparar un gas

estándar (concentración: de 4 µg/ml a 5 µg/ml). Usando este gas estándar, se preparó una curva de calibración. Esta curva de calibración se usó para calcular las cantidades de los gases que se muestran en la Tabla 1.2. El peso de diversos gases generados y contenidos en el espacio de cabeza se convirtió en un peso de gas por unidad de peso de la muestra de la medida basándose en la siguiente ecuación, y el valor resultante se tomó como la cantidad de gas generado (valor del análisis del gas; unidad: ppm).

$$\text{Cantidad de gas generado (ppm} = \mu\text{g/g)} = \text{cantidad detectada } (\mu\text{g}) \times (85/10) / 1$$

85: volumen (ml) de la botella estándar
10: volumen (ml) del gas en el espacio de cabeza
1: cantidad total (g) de la lámina de muestra usada

Los resultados de los valores del análisis de gases se muestran en la Tabla 1.2.

(Ejemplo 1.2) [Ejemplo de Referencia]

Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se preparó una lámina de la misma manera que en el Ejemplo 1.1 excepto en que se usó el polioctenileno (A-2) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 2 en lugar del polioctenileno (A-1). Usando esta lámina, se obtuvo la cantidad de absorción de oxígeno, y se calculó la tasa de absorción de oxígeno y la cantidad de absorción de oxígeno (mol) por cada mol de dobles enlaces carbono-carbono, de la misma manera que en el Ejemplo 1.1. Los resultados se muestran en la Figura 1 y en la Tabla 1.1.

(Ejemplo Comparativo 1.1)

Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se preparó una lámina de la misma manera que en el Ejemplo 1.1 excepto en que se usó el polibutadieno (A'-1) en lugar del polioctenileno (A-1). Usando esta lámina, se obtuvo la cantidad de absorción de oxígeno, y se calculó la tasa de absorción de oxígeno y la cantidad de absorción de oxígeno (mol) por cada mol de dobles enlaces carbono-carbono, de la misma manera que en el Ejemplo 1.1. Los resultados se muestran en la Figura 1 y en la Tabla 1.1. Además, se realizó un análisis del gas generado de la misma manera que en el Ejemplo 1.1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.2.

(Ejemplo Comparativo 1.2)

Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se preparó una lámina de la misma manera que en el Ejemplo 1.1 excepto en que se usó el polibutadieno que contiene el grupo hidroxilo (A'-3) obtenido en el Ejemplo Comparativo de Síntesis 2 en lugar del polioctenileno (A-1). Usando esta lámina, se obtuvo la cantidad de absorción de oxígeno, y se calculó la tasa de absorción de oxígeno y la cantidad de absorción de oxígeno (mol) por cada mol de dobles enlaces carbono-carbono, de la misma manera que en el Ejemplo 1.1. Los resultados se muestran en la Figura 1 y en la Tabla 1.1. Además, se realizó un análisis del gas generado de la misma manera que en el Ejemplo 1.1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.2.

(Ejemplo Comparativo 1.3)

Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se preparó una lámina de la misma manera que en el Ejemplo 1.1 excepto en que se usó el "Polibutadieno, cis y trans" fabricado por Scientific Polymer Products Inc., en lugar del polioctenileno (A-1). Usando esta lámina, se realizó un análisis de un gas generado de la misma manera que en el Ejemplo 1.1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.2. La relación de dobles enlaces carbono-carbono en las cadenas laterales con relación a los dobles enlaces carbono-carbono totales de este polibutadieno fue de un 9 %.

(Ejemplo Comparativo 1.4)

Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina, se preparó una lámina, y se obtuvo la cantidad de absorción de oxígeno, de la misma manera que en el Ejemplo 1.1 excepto en que se usó el copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno (A'-4) obtenido en el Ejemplo Comparativo de Síntesis 3 en lugar del polioctenileno (A-1). Los resultados se muestran en la Tabla 1.1 y en la Figura 1. Además, se realizó un análisis del gas generado de la misma manera que en el Ejemplo 1.1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.1							
	Resina (A)	Cantidad de absorción de oxígeno (ml/g)				Tasa de absorción de oxígeno (ml/(g·día))	Cantidad de absorción de oxígeno (mol O ₂ /mol C=C)
		1 Día	4 Días	7 Días	14 Días		
Ejemplo 1.1	POE (1)	324	411	436	466	8,3	1,88

Ejemplo 1.2	POE (2)	310	400	430	460	10,0	1,86
Ejemplo Comparativo 1.1	PBd (1)	114	151	196	228	15,0	0,45
Ejemplo Comparativo 1.2	PBd-OH	120	160	200	210	13,3	0,49
Ejemplo Comparativo 1.4	SIS	99	153	179	202	8,7	0,59
POE(1): Polioctenileno (A-1) POE(2): Polioctenileno (A-2) PBd (1): Polibutadieno (A' -1) PBd-OH: Polibutadieno que contiene el grupo hidroxilo (A' -3) SIS: Copolímero tribloque de estireno-isopreno-estireno (A' -4)							

Tabla 1.2

Gas Generado	Ejemplo 1.1	Ejemplo Comparativo 1.1	Ejemplo Comparativo 1.2	Ejemplo Comparativo 1.3	Ejemplo Comparativo 1.4
Acetona	1,0	0,7	0,4	2,1	9,3
Metil etil cetona	1,0	4,9	4,3	5,3	5,6
Propionaldehído	ND	ND	ND	0,3	0,7
Furanos	1,0	4,9	3,2	8,0	10,9
Propeno	0,2	0,2	0,4	0,5	0,8
Buteno	0,2	0,5	1,2	0,6	4,2
Ciclohexano	ND	ND	ND	ND	0,3
Metilenciclobutano	ND	ND	ND	ND	0,5
Unidad: ppm ND: No detectado					

(Ejemplo 2.1) [Ejemplo de Referencia]

5 En este ejemplo, Ejemplo 2.2 y Ejemplos Comparativos 2.1 a 2.6 que siguen a continuación, se usó EVOH como resina de matriz (E) que tiene la composición y propiedades físicas siguientes (EVOH que contiene un compuesto de fosfato y una sal sódica; en lo sucesivo en el presente documento mencionado como "EVOH (E-1)").

Contenido de etileno: 32 % en moles
 Grado de saponificación: 99,6 %
 MFR: 3,1 g/10 min (210 °C, 2160 g de carga)
 10 Contenido del compuesto de fosfato: 100 ppm (en términos del radical de ácido fosfórico)
 Contenido de sal sódica: 65 ppm (en términos de sodio)
 Punto de fusión: 183 °C
 Tasa de transmisión de oxígeno: 0,4 ml·20 μm/(m²·día·atm) (20 °C, HR de un 65 %).

15 Primero, se mezclaron en seco 90 partes en peso del EVOH (E-1), 10 partes en peso del polioctenileno (A-1) y 0,85 partes en peso de estearato de cobalto (II) (800 ppm en términos del átomo de cobalto), y se amasaron en fundido hasta una cantidad total de resina de 70,59 g usando una mezcladora de cilindros (MODELO LABO PLASTOMIL

R100 fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) con una rotación del tornillo de 60 rpm a 200 °C mientras que la cámara se purgaba con nitrógeno. La mezcla se retiró en la forma a granel después de 5 minutos. El producto obtenido a granel se cortó en microgránulos para dar los microgránulos de la composición de resina compuestos del EVOH (E-1), el polioctenileno (A-1) y el estearato de cobalto.

5 Los microgránulos de la composición de resina obtenidos se suministraron a una máquina de moldeo por compresión (fabricada por Shindo Metal Industries) y se procesaron en una lámina a una temperatura de extrusión de 210 °C para dar una lámina que tenía un espesor de 100 μm . La observación de la sección transversal de la lámina a través de un microscopio electrónico reveló que el polioctenileno (A-1) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 μm o inferior en la matriz del EVOH (E-1).

10 A continuación, esta lámina se cortó para obtener una lámina de muestra de 0,5 g y la lámina se pesó de forma precisa, y como en el Ejemplo 1.1, se colocó en una botella estándar, se dejó reposar a 60 °C, y se sometió a una medida de la cantidad de absorción de oxígeno, para obtener la cantidad de absorción de oxígeno de la composición de resina en una atmósfera con una HR de un 100 % a 60 °C. Los resultados se muestran en la Tabla 2.1. La tasa de absorción de oxígeno calculada a partir de los resultados obtenidos 2 días después y 7 días después del inicio de la medida fue 2,0 ml/(g·día). Además, usando la cantidad de absorción de oxígeno (cantidad acumulativa) en 14 días, se calculó que la cantidad de absorción de oxígeno por cada mol de doble enlace carbono-carbono de la resina contenida en la composición de resina era de 2,03 moles. Los resultados se muestran en la Figura 2 y en la Tabla 2.1.

20 Después, se realizó una medida de la misma manera que anteriormente, excepto en que la lámina se dejó en reposo a una temperatura de 23 °C, para obtener la cantidad de absorción de oxígeno de la composición de resina en una atmósfera con una HR de un 100 % a 23 °C. La tasa de absorción de oxígeno calculada a partir de los resultados obtenidos 3 días después y 8 días después del inicio de la medida fue 1,4 ml/(g·día). Los resultados se muestran en la Figura 3 y en la Tabla 2.2.

25 La Figura 2 y la Tabla 2.1 así como la Figura 3 y la Tabla 2.2 también muestran los resultados de la misma evaluación como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 2.2 y en los Ejemplos Comparativos 2.1 a 2.6 que siguen a continuación.

(Ejemplo 2.2) [Ejemplo de Referencia]

30 Se obtuvo una lámina hecha con una composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 2.1 excepto en que se usó el polioctenileno (A-2) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 2 en lugar de la resina termoplástica (A-1). La observación de la sección transversal de la lámina a través de un microscopio electrónico reveló que el polioctenileno (A-2) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 μm o inferior en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2.1, usando esta lámina.

(Ejemplo Comparativo 2.1)

35 Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se preparó una lámina de la misma manera que en el Ejemplo 2.1 excepto en que se usó el polibutadieno (A'-1) en lugar del polioctenileno (A-1). La observación de la sección transversal de la lámina a través de un microscopio electrónico reveló que el polibutadieno (A'-1) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 μm o inferior en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2.1, usando esta lámina.

(Ejemplo Comparativo 2.2)

40 Se obtuvo una lámina hecha con una composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 2.1 excepto en que se usó el polibutadieno que contiene el grupo epoxi (A'-2) obtenido en Ejemplo Comparativo de Síntesis 1 en lugar del polioctenileno (A-1). La observación de la sección transversal de la lámina a través de un microscopio electrónico reveló que el polibutadieno que contiene el grupo epoxi (A'-2) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 a 2 μm en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2.1, usando esta lámina.

(Ejemplo Comparativo 2.3)

50 Se obtuvo una lámina hecha con una composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 2.1 excepto en que se usó el polibutadieno que contiene el grupo hidroxilo (A'-3) obtenido en el Ejemplo Comparativo de Síntesis 2 en lugar del polioctenileno (A-1). La observación de la sección transversal de la lámina a través de un microscopio electrónico reveló que el polibutadieno que contiene el grupo hidroxilo (A'-3) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 a 2 μm en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2.1, usando esta lámina.

(Ejemplo Comparativo 2.4)

Se obtuvo una lámina hecha con una composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 2.1 excepto en

que se usó un polibutadieno (peso molecular promedio en número: 45000, relación de dobles enlaces carbono-carbono en las cadenas laterales con relación a los dobles enlaces carbono-carbono totales: 5 %, en lo sucesivo en el presente documento simplemente mencionado como polibutadieno (A-5)), en lugar de polioctenileno (A-1). La observación de la sección transversal de la lámina a través de un microscopio electrónico reveló que el polibutadieno (A'-5) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de de 1 a 2 μm en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2.1, usando esta lámina.

(Ejemplo Comparativo 2.5)

Se obtuvo una lámina hecha con una composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 2.1 excepto en que se usó un polibutadieno "Polyoil 130" fabricado por ZEON CORPORATION (peso molecular promedio en número: 3000, relación de dobles enlaces carbono-carbono en las cadenas laterales con relación a los dobles enlaces carbono-carbono totales: 1 %, en lo sucesivo en el presente documento simplemente mencionado como polibutadieno (A'-6)), en lugar de polioctenileno (A-1). La observación de la sección transversal de la lámina a través de un microscopio electrónico reveló que el polibutadieno (A'-6) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 a 10 μm en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2.1, usando esta lámina.

(Ejemplo Comparativo 2.6)

Se obtuvo una lámina hecha con una composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 2.1 excepto en que se usó el copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno (A'-4) obtenido en el Ejemplo Comparativo de Síntesis 3 en lugar del polioctenileno (A-1). La observación de la sección transversal de la lámina a través de un microscopio electrónico reveló que el copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno (A'-4) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de de 1 a 2 μm en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 2.1, usando esta lámina.

Tabla 2.1

	Resina (A)	A/E ^{*1} (Relación de peso)	Cantidad de absorción de oxígeno (ml/g) ^{*2}			Tasa de absorción de oxígeno (ml/(g·día))	Cantidad de absorción de oxígeno (mol O ₂ /mol C=C)
			2 Días	7 Días	14 Días		
Ejemplo 2.1	POE (1)	10/90	35,2	45,0	50,3	2,0	2,03
Ejemplo 2.2	POE (2)	10/90	33,0	42,3	45,6	1,9	1,84
Ejemplo Comparativo 2.1	PBd (1)	10/90	26,2	35,6	38,6	1,9	0,76
Ejemplo Comparativo 2.2	Ep-PBd	10/90	19,7	28,3	29,0	1,7	0,66
Ejemplo Comparativo 2.3	PBd-OH	10/90	24,9	35,9	37,7	2,2	0,88
Ejemplo Comparativo 2.4	PBd (2)	10/90	32,8	42,1	45,0	1,9	0,89
Ejemplo Comparativo 2.5	PBd (3)	10/90	19,5	27,3	30,0	1,6	0,59
Ejemplo Comparativo 2.6	SIS	10/90	22,1	25,2	27,8	0,6	0,82

POE (1): Polioctenileno (A-1)
 POE (2): Polioctenileno (A-2)
 PBd (1): Polibutadieno (A'-1)
 Ep-PBd: Polibutadieno que contiene el grupo epoxi (A'-2)
 PBd-OH: Polibutadieno que contiene el grupo hidroxilo (A' -3)
 PBd (2): Polibutadieno (A' -5)
 PBd (3): Polibutadieno (A' -6)
 SIS: Copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno (A' -4)
 *1: Relación de peso de la resina termoplástica (A) a resina de matriz (E)
 *2: Cantidad de absorción de oxígeno con una HR de un 100 % a 60 °C

Tabla 2.2

	Cantidad de absorción de oxígeno (ml/g)*1					Tasa de absorción de oxígeno (ml/(g·día))
	3 Días	8 Días	15 Días	22 Días	29 Días	
Ejemplo 2.1	10,0	17,2	23,3	30,8	42,9	1,4
Ejemplo 2.2	9,6	16,4	22,8	30,1	41,6	1,4
Ejemplo Comparativo 2.1	5,0	10,5	16,9	21,6	25,9	1,1
Ejemplo Comparativo 2.2	3,4	8,1	13,4	17,3	21,1	0,9
Ejemplo Comparativo 2.3	8,0	13,5	20,5	27,5	34,5	1,1
Ejemplo Comparativo 2.4	10,1	17,0	22,8	30,5	42,1	1,4
Ejemplo Comparativo 2.5	2,8	7,5	11,5	15,1	18,4	0,9
Ejemplo Comparativo 2.6	3,4	7,7	12,2	15,4	20,0	0,9
*1: Cantidad de absorción de oxígeno con una HR de un 100 % a 23 °C						

(Ejemplo 3.1) [Ejemplo de Referencia]

5 Primero, se mezclaron en seco 95 partes en peso del EVOH (E-1), 5 partes en peso del polioctenileno (A-1) y 0,85 partes en peso de estearato de cobalto (II) (800 ppm en términos del átomo de cobalto) y se microgranuló por extrusión usando una extrusora de doble tornillo de 25 mm de Φ (MODELO LABO PLASTOMIL 15C300 fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) con una rotación del tornillo de 100 rpm a 210 °C una cantidad de resina extruida de 6 kg/hora. Los microgránulos se secaron después a presión reducida a 40 °C durante 16 horas para dar microgránulos de la composición de resina compuestos del EVOH (E-1), el polioctenileno (A-1) y estearato de cobalto.

10 Los microgránulos de la composición de resina obtenidos se sometieron a moldeo por extrusión a una temperatura de extrusión de 210 °C para dar una película con un espesor de 20 μ m. La observación de la sección transversal de la película a través del microscopio electrónico reveló que el polioctenileno (A-1) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 μ m o inferior en la matriz del EVOH (E-1).

15 Usando esta película, se obtuvo la cantidad de absorción de oxígeno mediante una medida realizada después de un periodo de tiempo (días) indicado en las Tablas 3.1 y 3.2 de la misma manera que en el Ejemplo 2.1, y se calcularon la tasa de absorción de oxígeno y la cantidad de absorción de oxígeno (mol) por cada mol de doble enlace carbono-carbono. La tasa de absorción de oxígeno en una atmósfera con una HR de un 100 % a 23 °C se calculó a partir de

los resultados obtenidos 3 días después y 6 días después del inicio de la medida. Los resultados se muestran en la Figuras 4 y 5 y en las Tablas 3.1 y 3.2.

Además, la evaluación del olor se realizó de la forma que se describe a continuación. Los resultados de la evaluación del olor se muestran en la Tabla 3.2.

5 <Evaluación del Olor>

La película se cortó para obtener una muestra de película de 1 g y la película que se cortó de la película se pesó de forma precisa. La película se enrolló 5 horas después de la formación de la película y se colocó una botella estándar que tenía un volumen interno de 85 ml que se había llenado con aire con una HR de un 50 % a 23 °C. A continuación, se añadió 1 ml de agua a la botella estándar, y la apertura de la botella estándar se cerró herméticamente con una película multicapa que incluía una capa de aluminio usando una resina de epoxi, y la botella se dejó en reposo a 60 °C durante 2 semanas. A partir de ese momento, el olor del gas del espacio de cabeza de las muestras se sometió a evaluación sensorial mediante un jurado de 5 personas.

Cada uno de los 5 expertos evaluó que casi no había olor presente en el gas del espacio de cabeza. Los resultados se muestran en la Tabla 3.2, en la que ⊕ indica que casi no hay olor presente en el gas del espacio de cabeza; ○ indica que el olor está presente en el gas del espacio de cabeza a un nivel bajo; Δ indica que el olor está presente en el gas del espacio de cabeza; y × indica que un fuerte olor está presente en el gas del espacio de cabeza.

Las Figuras 4 y 5, y las Tablas 3.1 y 3.2 también muestran, como se ha descrito anteriormente, los resultados de la misma evaluación realizados en los Ejemplos 3.2 a 3.4 y en los Ejemplos Comparativos 3.1 a 3.6 que se describen a continuación.

20 (Ejemplo 3.2) [Ejemplo de Referencia]

Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se moldearon por extrusión para dar una película de la misma manera que en el Ejemplo 3.1 excepto en que se usaron 93 partes en peso del EVOH (E-1), 5 partes en peso del polioctenileno (A-1), 2 partes en peso del compatibilizador (F-1) y 0,85 partes en peso de estearato de cobalto (II) (800 ppm en términos del átomo de cobalto). La observación de la sección transversal de la película a través del microscopio electrónico reveló que el polioctenileno (A-1) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 μm o inferior en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 3.1, usando esta película.

(Ejemplo 3.3) [Ejemplo de Referencia]

Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se moldearon por extrusión para dar una película de la misma manera que en el Ejemplo 3.1 excepto en que se usaron 90 partes en peso del EVOH (E-1), 8 partes en peso del polioctenileno (A-1), 2 partes en peso del compatibilizador (F-1) y 0,85 partes en peso de estearato de cobalto (II) (800 ppm en términos del átomo de cobalto). La observación de la sección transversal de la película a través del microscopio electrónico reveló que el polioctenileno (A-1) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 μm o inferior en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 3.1, usando esta película.

(Ejemplo 3.4) [Ejemplo de Referencia]

Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se moldearon por extrusión para dar una película de la misma manera que en el Ejemplo 3.1 excepto en que se usaron 90 partes en peso de una resina de polietileno "Mirason 11" fabricada por Mitsui Chemicals, Inc., (en lo sucesivo en el presente documento simplemente mencionado como polietileno (E-2)) en lugar del EVOH (E-1) y 10 partes en peso del polioctenileno (A-1). La observación de la sección transversal de la película a través del microscopio electrónico reveló que el polioctenileno (A-1) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 μm o inferior en la matriz del polietileno (E-2). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 3.1, usando esta película.

(Ejemplo Comparativo 3.1)

Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se preparó una película de la misma manera que en el Ejemplo 3.1 excepto en que se usó el polibutadieno (A'-1) en lugar del polioctenileno (A-1). La observación de la sección transversal de la película a través de un microscopio electrónico reveló que el polibutadieno (A'-1) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 a 5 μm en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 3.1, usando esta película.

(Ejemplo Comparativo 3.2)

Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se moldearon por extrusión para dar una película de la misma manera que en el Ejemplo 3.1 excepto en que se usaron 10 partes en peso del polibutadieno (A'-1) en lugar del polioctenileno (A-1) y la cantidad del EVOH (E-1) fue de 90 partes en peso. La observación de la sección

transversal de la película a través de un microscopio electrónico reveló que el polibutadieno (A'-1) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 a 5 μm en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 3.1, usando esta película.

(Ejemplo Comparativo 3.3)

- 5 Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se moldearon por extrusión para dar una película de la misma manera que en el Ejemplo 3.1 excepto en que se usaron 5 partes en peso del polibutadieno (A'-1) en lugar del polioctenileno (A-1), la cantidad del EVOH (E-1) fue de 93 partes en peso, y el compatibilizador (F-1) se usó en 2 partes en peso. La observación de la sección transversal de la película a través de un microscopio electrónico reveló que el polibutadieno (A'-1) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de de 1 a 2 μm en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 3.1, usando esta película.

(Ejemplo Comparativo 3.4)

- 15 Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se preparó una película de la misma manera que en el Ejemplo 3.1 excepto en que se usó el polibutadieno (A'-1) en lugar del polioctenileno (A-1) y se usó el polietileno (E-2) en lugar del EVOH (E-1). La observación de la sección transversal de la película a través del microscopio electrónico reveló que el polibutadieno (A'-1) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 a 5 μm en la matriz del polietileno (E-2). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 3.1, usando esta película.

(Ejemplo Comparativo 3.5)

- 20 Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se moldearon por extrusión para dar una película de la misma manera que en el Ejemplo 3.1 excepto en que se usó el copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno (A'-4) obtenido en el Ejemplo Comparativo de Síntesis 3 en lugar del polioctenileno (A-1). La observación de la sección transversal de la película a través del microscopio electrónico reveló que el copolímero (A'-4) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 a 2 μm en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 3.1, usando esta película.

(Ejemplo Comparativo 3.6)

- 25 Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se moldearon por extrusión para dar una película de la misma manera que en el Ejemplo 3.1 excepto en que se usó un polibutadieno mixto "Nipol BR1242" fabricado por ZEON CORPORATION (relación de dobles enlaces carbono-carbono en las cadenas laterales con relación a los dobles enlaces carbono-carbono totales: 12,5 %, en lo sucesivo en el presente documento mencionado como polibutadieno (A'-7)) en lugar de polioctenileno (A-1). La observación de la sección transversal de la película a través de un microscopio electrónico reveló que el polibutadieno (A'-7) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 a 5 μm en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 3.1, usando esta película.

Tabla 3.1

	Resina (A)	Resina de matriz (E)	Compatibilizador (F)	A/E/F*1 (Relación de peso)	Absorción de oxígeno (ml/g) *2					Tasa de absorción de oxígeno (ml/(g·día))	Cantidad de absorción de oxígeno (mol O ₂ /mol C=C)
					1 Día	2 Días	7 Días	14 Días	28 Días		
Ejemplo 3.1	POE (1)	EVOH (E-1)	-	5/95/0	26,7	28,3	32,4	34,3	40,0	0,8	2,77
Ejemplo 3.2	POE (1)	EVOH (E-1)	F-1	5/93/2	32,5	35,0	38,6	41,3	45,5	0,7	3,33
Ejemplo 3.3	POE (1)	EVOH (E-1)	F-1	8/90/2	51,4	54,2	57,7	60,9	69,9	0,7	3,07
Ejemplo 3.4	POE (1)	PE (E-2)	-	10/90/0	40,4	43,3	53,0	64,8	95,0	1,9	2,62
Ejemplo Comparativo 3.1	PBd (1)	EVOH (E-1)	-	5/95/0	6,5	8,2	12,4	15,2	18,5	0,8	0,60
Ejemplo Comparativo 3.2	PBd (1)	EVOH (E-1)	-	10/90/0	9,0	12,7	21,4	26,6	33,7	1,7	0,53
Ejemplo Comparativo 3.3	PBd (1)	EVOH (E-1)	F-1	5/93/2	13,7	14,6	19,7	22,4	25,8	1,0	0,89
Ejemplo Comparativo 3.4	PBd (1)	PE (E-2)	-	5/95/0	-	10,1	13,5	17,3	-	0,7	0,69
Ejemplo Comparativo 3.5	SIS	EVOH (E-1)	-	5/95/0	-	16,4	17,6	18,3	18,3	0,2	1,07
Ejemplo Comparativo 3.6	PBd mixto	EVOH (E-1)	-	5/95/0	-	9,7	14,0	16,2	16,2	0,9	0,64

POE (1): Polioctileno (A-1)
PBd (1): Polibutadieno (A'-1)
SIS: Copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno (A'-4)
PBd mixto: Polibutadieno (A' -7)
PE(E- 2): Polietileno
*1: Relación de peso de resina termoplástica (A) a resina de matriz (E) a compatibilizador (F)
*2: Cantidad de absorción de oxígeno con una HR de un 100 % a 60 °C

Tabla 3.2

	Cantidad de absorción de oxígeno (ml/g) ^{*1}				Tasa de absorción de oxígeno (ml/(g·día))	Evaluación del olor
	3 Días	6 Días	10 Días	14 Días		
Ejemplo 3.1	0,5	8,0	14,0	20,6	2,5	⊙
Ejemplo 3.2	0,5	8,5	14,9	20,8	2,7	⊙
Ejemplo 3.3	17,0	18,5	30,8	35,0	0,5	⊙
Ejemplo 3.4	24,1	26,1	34,6	38,7	0,7	⊙
Ejemplo Comparativo 3.1	1,7	3,0	4,8	6,9	0,4	⊙
Ejemplo Comparativo 3.2	1,5	3,1	6,2	11,0	0,5	⊙
Ejemplo Comparativo 3.3	2,5	8,2	9,6	10,4	1,9	⊙
Ejemplo Comparativo 3.4	2,2	4,0	5,1	8,2	0,6	○
Ejemplo Comparativo 3.5	1,8	5,7	8,5	12,4	1,3	×
Ejemplo Comparativo 3.6	2,4	3,9	5,3	7,6	0,5	Δ
*1: Cantidad de absorción de oxígeno con una HR de un 100 % a 23 °C						

(Ejemplo 4.1) [Ejemplo de Referencia]

Primero, se mezclaron en seco 95 partes en peso del EVOH (E-1), 5 partes en peso del polioctenileno (A-1) y 0,85 partes en peso de estearato de cobalto (II) (800 ppm en términos del átomo de cobalto) y se microgranuló por extrusión usando una extrusora de doble tornillo de 25 mm de Φ (MODELO LABO PLASTOMIL 15C300 fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) con una rotación del tornillo de 100 rpm a 210 °C a una cantidad de resina extruida de 6 kg/hora. Los microgránulos se secaron después a presión reducida a 40 °C durante 16 horas para dar microgránulos de la composición de resina compuestos del EVOH (E-1), el polioctenileno (A-1) y estearato de cobalto.

Los microgránulos de la composición de resina obtenidos se sometieron a moldeo por extrusión a 210 °C para dar una película con un espesor de 20 μm . La observación de la sección transversal de la película a través del microscopio electrónico reveló que el polioctenileno (A-1) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 μm o inferior en la matriz del EVOH (E-1).

El tamaño de partícula disperso del polioctenileno (A-1) en el EVOH (E-1) en la película que se ha descrito anteriormente se midió mediante el procedimiento de tinción con Os. La Tabla 4 muestra el tamaño medio del eje mayor y el tamaño medio del eje menor de las partículas del polioctenileno (A-1) en una fotografía obtenida cuando se fotografió la sección transversal obtenida al cortar la película en la dirección perpendicular (dirección TD) a la dirección de extrusión (dirección MD) de la película desde la dirección MD (en lo sucesivo en el presente documento mencionado como la "fotografía observada desde la dirección MD"). Además, la Tabla 4 también muestra el tamaño medio del eje mayor y el tamaño medio del eje menor de las partículas del polioctenileno (A-1) en una fotografía

obtenida cuando se fotografió la sección transversal, obtenida al cortar la película en la dirección paralela a la dirección de extrusión (dirección MD) de la película, en la dirección TD (en lo sucesivo en el presente documento mencionado como la "fotografía observada desde la dirección TD"). Usando esta película, se midió la cantidad de absorción de oxígeno de la composición de resina con una HR de un 100 % a 60 °C de la misma manera que en el Ejemplo 3.1, y se calcularon la tasa de absorción de oxígeno y la cantidad de absorción de oxígeno (mol) por cada mol de doble enlace carbono-carbono. Los resultados se muestran en la Tabla 4. La Tabla 4 también muestra los resultados de la misma evaluación realizados, como se ha descrito anteriormente, en los Ejemplos 4.2 a 4.7 y en los Ejemplos Comparativos 4.1 a 4.4 que siguen a continuación.

(Ejemplo 4.2) [Ejemplo de Referencia]

Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se moldearon por extrusión para dar una película de la misma manera que en el Ejemplo 4.1 excepto en que se usaron 93 partes en peso del EVOH (E-1), 5 partes en peso del polioctenileno (A-1), 2 partes en peso del compatibilizador (F-1) y 0,85 partes en peso de estearato de cobalto (II) (800 ppm en términos del átomo de cobalto). La observación de la sección transversal de la película a través del microscopio electrónico reveló que el polioctenileno (A-1) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 μm o inferior en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 4.1, usando esta película.

(Ejemplo 4.3) [Ejemplo de Referencia]

Se obtuvo una película de la misma manera que en el Ejemplo 4.1 excepto en que se usó el polioctenileno (A-3) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 3 en lugar del polioctenileno (A-1). La observación de la sección transversal de la película a través del microscopio electrónico reveló que el polioctenileno (A-3) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 a 5 μm o inferior en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 4.1, usando esta película.

(Ejemplo 4.4) [Ejemplo de Referencia]

Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se moldearon por extrusión para dar una película de la misma manera que en el Ejemplo 4.1 excepto en que se usaron 93 partes en peso del EVOH (E-1), 5 partes en peso del polioctenileno (A-3), 2 partes en peso del compatibilizador (F-1) y 0,85 partes en peso de estearato de cobalto (II) (800 ppm en términos del átomo de cobalto). La observación de la sección transversal de la película a través del microscopio electrónico reveló que el polioctenileno (A-3) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 a 5 μm en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 4.1, usando esta película.

(Ejemplo 4.5) [Ejemplo de Referencia]

Primero, se mezclaron en seco 95 partes en peso del EVOH (E-1), 5 partes en peso del polioctenileno (A-1) y 0,85 partes en peso de estearato de cobalto (II) (800 ppm en términos del átomo de cobalto), y se amasaron en fundido en una cantidad total de resina de 70,59 g usando una mezcladora de cilindros (MODELO LABO PLASTOMIL R100 fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) con una rotación del tornillo de 10 rpm a 200 °C mientras que la cámara se purgaba con nitrógeno, y se retiró 5 minutos después en la forma a granel. Esta operación se repitió 8 veces, y el producto obtenido a granel se cortó en microgránulos para dar microgránulos de la composición de resina compuestos del EVOH (E-1), el polioctenileno (A-1) y el estearato de cobalto.

Los microgránulos de la composición de resina obtenidos se sometieron a moldeo por extrusión a 210 °C para dar una película con un espesor de 20 μm . La observación de la sección transversal de la película a través del microscopio electrónico reveló que el polioctenileno (A-1) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 a 10 μm en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 4.1, usando esta película.

(Ejemplo 4.6) [Ejemplo de Referencia]

Se obtuvo una composición de resina y se moldeó por extrusión para dar una película de la misma manera que en el Ejemplo 4.5 excepto en que se usaron 93 partes en peso del EVOH (E-1), 5 partes en peso del polioctenileno (A-1), 2 partes en peso del compatibilizador (F-1) y 0,85 partes en peso de estearato de cobalto (II) (800 ppm en términos del átomo de cobalto). La observación de la sección transversal de la película a través del microscopio electrónico reveló que el polioctenileno (A-1) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 a 5 μm en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 4.1, usando esta película.

(Ejemplo 4.7) [Ejemplo de Referencia]

Se obtuvo una composición de resina y se moldeó por extrusión para dar una película de la misma manera que en el Ejemplo 4.1 excepto en que se usó el polietileno (E-2) en lugar del EVOH (E-1). La observación de la sección transversal de la película a través del microscopio electrónico reveló que el polioctenileno (A-1) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 μm o inferior en la matriz del polietileno (E-2). La evaluación se

realizó de la misma manera que en el Ejemplo 4.1, usando esta película.

(Ejemplo Comparativo 4.1)

5 Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se moldearon por extrusión para dar una película de la misma manera que en el Ejemplo 4.1 excepto en que se usó el polibutadieno (A'-1) en lugar del polioctenileno (A-1). La observación de la sección transversal de la película a través de un microscopio electrónico reveló que el polibutadieno (A'-1) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 a 5 μm en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 4.1, usando esta película.

(Ejemplo Comparativo 4.2)

10 Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se moldearon por extrusión para dar una película de la misma manera que en el Ejemplo 4.1 excepto en que se usaron 93 partes en peso del EVOH (E-1), 5 partes en peso del polibutadieno (A'-1), 2 partes en peso del compatibilizador (F-1) y 0,85 partes en peso de estearato de cobalto (II) (800 ppm en términos del átomo de cobalto). La observación de la sección transversal de la película a través de un microscopio electrónico reveló que el polibutadieno (A'-1) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de de 1 a 2 μm en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 4.1, usando esta película.

(Ejemplo Comparativo 4.3)

20 Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se moldearon por extrusión para dar una película de la misma manera que en el Ejemplo 4.1 excepto en que se usó el polibutadieno (A'-5) en lugar del polioctenileno (A-1). La observación de la sección transversal de la película a través de un microscopio electrónico reveló que el polibutadieno (A'-5) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 2 μm o inferior en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 4.1, usando esta película.

(Ejemplo Comparativo 4.4)

25 Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se moldearon por extrusión para dar una película de la misma manera que en el Ejemplo 4.1 excepto en que se usó el copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno (A'-4) obtenido en el Ejemplo Comparativo de Síntesis 3 en lugar del polioctenileno (A-1). La observación de la sección transversal de la película a través del microscopio electrónico reveló que el copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno (A'-4) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de de 1 a 2 μm en la matriz del EVOH (E-1). La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 4.1, usando esta película.

Tabla 4

	Resin a (A)	A/E/F ⁻¹ (Relación de peso)	Condición de amasado ⁻²	Tamaño de partícula dispersa (procedimiento de tinción con Osmio)				Cantidad de absorción de oxígeno (ml/g) ⁻⁵					Tasa de de absorción de oxígeno (ml/(g·día))	Cantidad de absorción de oxígeno (mol O ₂ /mol C=C)
				Dirección MD ⁻³		Dirección TD ⁻⁴		1 Día	2 Días	7 Días	14 Días	28 Días		
				Eje mayor	Eje menor	Eje mayor	Eje menor							
Ejemplo 4.1	POE (1)	5/95/0	(i)	0,25	0,15	0,80	0,24	26,7	28,3	32,4	34,3	40,0	0,8	2,77
Ejemplo 4.2	POE (1)	5/93/2	(i)	0,09	0,05	0,12	0,06	32,5	35,0	38,6	41,3	45,5	0,7	3,33
Ejemplo 4.3	POE (3)	5/95/0	(i)	2,5	2,0	2,5	2,0	14,2	15,1	19,2	22,6	23,0	0,8	1,82
Ejemplo 4.4	POE (3)	5/93/2	(i)	1,5	1,2	1,5	1,2	15,3	16,8	20,2	24,2	25,3	0,7	1,95
Ejemplo 4.5	POE (1)	5/95/0	(ii)	3,0	2,1	4,0	3,2	11,2	13,0	18,2	20,9	21,9	1,0	1,69
Ejemplo 4.6	POE (1)	5/93/2	(ii)	2,0	1,6	2,0	1,6	14,0	14,9	18,9	22,1	22,8	0,8	1,78
Ejemplo 4.7	POE (1)	5/95/0	(i)	0,08	0,04	0,1	0,06	32,8	34,8	40,1	44,1	47,4	1,1	3,56
Ejemplo Comparativo 4.1	PBd (1)	5/95/0	(i)	2,5	0,21	2,5	0,15	6,5	8,2	12,4	15,2	18,5	0,8	0,60
Ejemplo Comparativo 4.2	PBd (1)	5/93/2	(i)	1,5	0,15	1,5	0,26	13,7	14,6	19,7	22,4	25,8	1,0	0,89
Ejemplo Comparativo 4.3	PBd (2)	5/95/0	(i)	0,23	0,13	0,79	0,20	26,3	27,7	29,5	31,6	35,7	0,4	1,25

(continuación)

	Resina (A)	A/E/F ^{*1} (Relación de peso)	Condición de amasado ^{*2}	Tamaño de partícula dispersa (procedimiento de tinción con Osmio)				Cantidad de absorción de oxígeno (ml/g)					Tasa de de absorción de oxígeno (ml/(g·día))	Cantidad de absorción de oxígeno (mol O ₂ /mol C=C)
				Dirección MD ^{*3}		Dirección TD ^{*4}		1 Día	2 Días	7 Días	14 Días	28 Días		
				Eje mayor	Eje menor	Eje mayor	Eje menor							
Ejemplo Comparativo 4.4	SIS	5/95/0	(i)	0,20	0,13	2,16	0,30	15,0	16,4	17,6	18,3	18,3	0,2	1,07
POE (1): Polioctenileno (A-1) POE (3): Polioctenileno (A-3) PBd (1): Polibutadieno (A'-1) PBd (2): Polibutadieno (A'-5) SIS: Copolímero de tribloque de estireno-isopreno- estireno (A' -4) ^{*1} : Relación de peso de resina termoplástica (A) a resina de matriz (E) a resina de matriz (E) a compatibilizador (F). La resina de matriz (E) fue el polietileno (E- 2) en el Ejemplo 4.7 y EVOH (E-1) en los otros ejemplos. Compatibilizador (F): F-1 ^{*2} : (i) Extrusión/formación de microgránulos a 210 °C a 100 rpm (ii). Amasado en fundido/formación de microgránulos del granel a 200 °C y 10 rpm ^{*3} : Análisis de una fotografía observada desde la dirección MD ^{*4} : Análisis de una fotografía observada desde la dirección TD ^{*5} : Cantidad de absorción de oxígeno con una HR de un 100 % a 60 °C														

(Ejemplo de Síntesis 5) Síntesis del polioctenileno (A-4)

El polioctenileno (A-1) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 1 se trituró en piezas que tenían una longitud de aproximadamente 1 mm en cada lado y se colocaron en un matraz divisible de 500 ml equipado con un agitador, un condensador y un termómetro. A continuación, se añadieron a esto 300 g de acetona, y la mezcla se agitó a 40 °C durante 3 horas. La acetona se retiró por decantación, y se añadieron de nuevo 300 g de acetona y la mezcla se agitó a 40 °C durante 3 horas. La acetona se retiró por decantación y después por destilación a presión reducida. El residuo se secó en una secadora de vacío a 50 Pa y 100 °C durante 6 horas para dar 96,1 g de un polímero que tenía un peso molecular ponderado medio de 163000 y que contenía un oligómero que tenía un peso molecular de 1000 o inferior en una relación de un 3,1 %.

(Ejemplo de Síntesis 6) Síntesis del polioctenileno (A-5)

El lavado de la acetona se realizó de la misma manera que en el Ejemplo de Síntesis 5 excepto en que se usó el polioctenileno (A-2) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 2 en lugar del polioctenileno (A-1), y como resultado, se obtuvieron 87,8 g de un polímero que tenía un peso molecular ponderado medio de 94000 y un contenido de oligómero de un 3,3 %.

(Ejemplo 5.1) [Ejemplo de Referencia]

Primero, se mezclaron en seco 100 partes en peso del polioctenileno (A-4) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 5 y 0,85 partes en peso de estearato de cobalto (II) (800 ppm en términos del átomo de cobalto), y se amasó en fundido en una cantidad total de resina de 70,59 g usando una mezcladora de cilindros (MODELO LABO PLASTOMIL R100 fabricada por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) con una rotación del tornillo de 60 rpm a 190 °C mientras que la cámara se purgaba con nitrógeno, y se retiró 5 minutos después en la forma a granel. El producto obtenido a granel se cortó en microgránulos para dar microgránulos de la composición de resina compuestos del polioctenileno (A-4) y estearato de cobalto.

Los microgránulos de la composición de resina obtenidos se suministraron a una máquina de moldeo por compresión (fabricada por Shindo Metal Industries) y se moldeó a una temperatura de extrusión de 200 °C para dar una lámina con un espesor de 100 µm. A continuación, esta lámina se cortó para obtener una lámina de muestra de 0,1 g y la lámina se pesó de forma precisa. La lámina se enrolló 5 horas después de la formación de la lámina y se colocó en una botella estándar que tenía un volumen interno de 260 ml que se había llenado con aire con una HR de un 50 % a 23 °C. El aire en la botella estándar contenía oxígeno y nitrógeno en una relación de volumen de 21:79. A continuación, se añadieron 5 ml de agua a la botella estándar, y la apertura de la botella estándar se cerró herméticamente con una lámina multicapa que incluía una capa de aluminio usando una resina de epoxi, y la botella se dejó en reposo a 60 °C. Después del cierre hermético, el aire del interior se muestreó periódicamente con una jeringa para medir la concentración de oxígeno en el aire por cromatografía de gases. El pequeño agujero formado en la lámina multicapa durante la medida se cerraba herméticamente con la resina de epoxi cada vez que se formaba el agujero. La cantidad de absorción de oxígeno de la composición de resina en una atmósfera con una HR de un 100 % a 60 °C se obtuvo calculando la cantidad de la disminución de oxígeno basándose en la relación de volumen de oxígeno a nitrógeno obtenida mediante la medida. La Tabla 5.1 muestra la cantidad de absorción de oxígeno (cantidad acumulativa) en 1 día (24 horas), 4 días (96 horas), 7 días (168 horas) y 14 días (336 horas) después del cierre hermético. La cantidad de absorción de oxígeno en 14 días (cantidad acumulativa de absorción de oxígeno) se adoptó para calcular la cantidad de absorción de oxígeno por cada mol de dobles enlaces carbono-carbono de la resina contenida en la composición de resina, y el resultado fue de 2,07 moles.

Separadamente, se pesó de forma precisa 1 g de la misma lámina, enrollado 5 horas después de la formación de la lámina y colocado en una botella estándar que tenía un volumen interno de 85 ml que se había llenado con aire con una HR de un 50 % a 23 °C. A continuación, se añadió 1 ml de agua a la botella estándar, y la apertura de la botella estándar se cerró herméticamente con una lámina multicapa que incluía una capa de aluminio usando una resina de epoxi, y la botella se dejó en reposo a 60 °C durante 2 semanas. A continuación, se muestrearon 10 ml del gas del espacio de cabeza de la muestra en la botella con una jeringa hermética al gas, y el gas se recogió y se concentró en un tubo TENAX-TA a -40 °C. el gas recogido se desorbió mediante calentamiento rápido a 320 °C y se introdujo en GC/MS. La concentración y la introducción en GC/MS del gas generado se realizaron usando un aparato de concentración, Muestreador del Espacio de Cabeza JHS-100A.

Las condiciones de medida de GC/MS son como sigue a continuación.

Aparato de desorción térmica: Muestreador del Espacio de Cabeza JHS-100A (fabricado por Japan Analytical Industry Co., Ltd.)

Temperatura de Redesorción: 320 °C, 25 s.

Aparato para MS: Espectrómetro de masas JMS SX102A (fabricado por JEOL Ltd.)

Procesamiento de datos: Sistema de procesamiento de datos MS-MP 7000 (fabricado por JEOL Ltd.)

Aparato para GC: HP 5890 (fabricado por Hewlett Packard)

Gas vehículo: Helio a 20 ml/min

Columna: Pora PROT Q 25 m X 0,32 mm ID

Temperatura de la columna: de 80 °C a 250 °C (tasa de aumento de temperatura: 8 °C/min)
 Temperatura de entrada: 270 °C
 Temperatura del separador: 270 °C

- 5 El gas acetona se recogió en una botella de recogida de vacío y se diluyó con gas nitrógeno para preparar un gas estándar (concentración: de 4 µg/ml a 5 µg/ml). Usando este gas estándar, se preparó una curva de calibración. Esta curva de calibración se usó para calcular las cantidades de los gases que se muestran en la Tabla 5.2. El peso de los diversos gases generados y contenidos en el espacio de cabeza se convirtió en un peso de gas por cada unidad de peso de la muestra de la medida basándose en la ecuación siguiente, y el valor resultante se tomó como la cantidad de gas generado (valor del análisis del gas; unidad: ppm).

Cantidad de gas generado (ppm = µg/g) = Cantidad detectada (µg) x

10 **(85/10) / 1**

85: volumen (ml) de la botella estándar
 10: volumen (ml) del gas del espacio de cabeza
 1: cantidad total (g) de la lámina de la muestra usada

Los resultados de los valores del análisis de gases se muestran en la Tabla 5.2.

15 **(Ejemplo 5.2) [Ejemplo de Referencia]**

- Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y se preparó una lámina de la misma manera que en el Ejemplo 5.1 excepto en que se usó el polioctenileno (A-5) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 6 en lugar del polioctenileno (A-4). Usando esta lámina, se obtuvo la cantidad de absorción de oxígeno, y se calculó la cantidad de absorción de oxígeno (mol) por cada mol de doble enlace carbono-carbono, de la misma manera que en el Ejemplo 5.1. Los resultados se muestran en la Tabla 5.1.

(Ejemplos Comparativos 5.1 a 5.3)

- 25 Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina y las láminas se prepararon de la misma manera que en el Ejemplo 5.1 excepto en que se usó el polibutadieno (A'-1), el polibutadieno que contiene el grupo hidroxilo (A'-3) obtenido en el Ejemplo Comparativo de Síntesis 2 o el copolímero de tribloque de estireno-isopreno-estireno (A'-4) obtenido en el Ejemplo Comparativo de Síntesis 3 en lugar del polioctenileno (A-4). Usando estas láminas, se obtuvo la cantidad de absorción de oxígeno, y se calculó la cantidad de absorción de oxígeno (mol) por cada mol de dobles enlaces carbono-carbono, de la misma manera que en el Ejemplo 5.1. Además, usando estas láminas, la cantidad de gas generado se calculó de la misma manera que en el Ejemplo 5.1. Los resultados se muestran en Tablas 5.1 y 5.2.

Tabla 5.1

	Resina (A)	Cantidad de absorción de oxígeno (ml/g)				Cantidad de absorción de oxígeno (mol O ₂ /mol C=C)
		1 Día	4 Días	7 Días	14 Días	
Ejemplo 5.1	POE (4)	356,4	452,1	479,6	512,6	2,07
Ejemplo 5.2	POE (5)	341	440	473	506	2,04
Ejemplo Comparativo 5.1	PBd (1)	114	151	196	228	0,45
Ejemplo Comparativo 5.2	PBd-OH	120	160	200	210	0,49
Ejemplo Comparativo 5.3	SIS	99	153	179	202	0,59
POE (4): Polioctenileno (A-4) POE (5): Polioctenileno (A-5) PBd (1): Polibutadieno (A' -1) PBd-OH: Polibutadieno que contiene el grupo hidroxilo (A' -3) SIS: Copolímero tribloque de estireno-isopreno-estireno (A' -4)						

Tabla 5.2

Gas Generado	Ejemplo 5.1	Ejemplo Comparativo 5.1	Ejemplo Comparativo 5.2	Ejemplo Comparativo 5.3
Acetona	1,0	0,7	0,4	9,3
Metil etil cetona	0,5	4,9	4,3	5,6
Propionaldehído	ND	ND	ND	0,7
Furano	0,5	4,9	3,2	10,9
Propeno	0,1	0,2	0,4	0,8
Buteno	0,1	0,5	1,2	4,2
Ciclohexano	ND	ND	ND	0,3
Metilenciclobutano	ND	ND	ND	0,5
Unidad: ppm ND: No detectado				

(Ejemplo 6.1) [Ejemplo de Referencia]

5 En este ejemplo, los Ejemplos 6.2 y 6.3 y los Ejemplos de Referencia 1.1 y 1.2, EVOH (E-1) como se usaron en el Ejemplo 2.1 se usaron como la resina de matriz (E). La composición y las propiedades físicas del EVOH (E-1) son como siguen a continuación:

Contenido de etileno: 32 % en moles

Grado de saponificación: 99,6 %

MFR: 3,1 g/10 min (210 °C, 2160 g de carga)

10 Contenido del compuesto de fosfato: 100 ppm (en términos del radical de ácido fosfórico)

Contenido de sal sódica: 65 ppm (en términos de sodio)

Punto de fusión: 183 °C

Tasa de transmisión de oxígeno: 0,4 ml·20 µm/(m²·día·atm)(20 °C, HR de un 65 %).

15 Primero, se mezclaron en seco 90 partes en peso del EVOH (E-1), 10 partes en peso del polioctenileno (A-4) y 0,85 partes en peso de estearato de cobalto (II) (800 ppm en términos del átomo de cobalto), y se amasó en fundido en una cantidad total de resina de 70,59 g usando una mezcladora de cilindros (MODELO LABO PLASTOMIL R100 fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) con una rotación del tornillo de 60 rpm a 200 °C mientras que la cámara se purgaba con nitrógeno. La mezcla se retiró en la forma a granel después de 5 minutos. El producto obtenido a granel se cortó en microgránulos para dar microgránulos de la composición de resina compuestos del EVOH (E-1),
20 el polioctenileno (A-4) y estearato de cobalto.

Los microgránulos de la composición de resina obtenidos se suministraron a una máquina de moldeo por compresión (fabricada por Shindo Metal Industries) y se procesaron en una lámina a una temperatura de extrusión de 210 °C para dar una lámina que tenía un espesor de 100 µm. La observación de la sección transversal de la lámina a través de un microscopio electrónico reveló que el polioctenileno (A-4) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 µm o inferior en la matriz del EVOH (E-1).
25

A continuación, esta lámina se cortó para obtener una lámina de muestra de 0,5 g y la lámina se pesó de forma precisa y, como en el Ejemplo 5.1, se colocó en una botella estándar. Se realizó una medida como en el Ejemplo 5.1, excepto en que la temperatura a la que la lámina se dejó en reposo fue de 23 °C, para obtener la cantidad de absorción de oxígeno de la composición de resina en una atmósfera con una HR de un 100 % a 23 °C. La tasa inicial de absorción de oxígeno calculada a partir de los resultados obtenidos 3 días después del inicio de la medida fue 3,7 ml/(g·día). Usando este valor, la cantidad de absorción de oxígeno por cada mol de dobles enlaces carbono-carbono
30

de la resina contenida en la composición de resina se calculó que era de 0,18 mol/día. Los resultados se muestran en la Tabla 6. Los resultados obtenidos en los Ejemplos 6.2 y en los Ejemplos de Referencia 1.1 a 1.2 que siguen a continuación también se muestran en la Tabla 6.

(Ejemplo 6.2) [Ejemplo de Referencia]

- 5 Se obtuvo una lámina hecha con una composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 6.1 excepto en que se usó el polioctenileno (A-5) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 6 en lugar del polioctenileno (A-4). Usando esta lámina, la evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 6.1. La observación de la sección transversal de la lámina a través de un microscopio electrónico como en el Ejemplo 6.1 reveló que el polioctenileno (A-5) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 μm o inferior en la matriz del EVOH (E-1).

10 **(Ejemplo 6.3) [Ejemplo de Referencia]**

- Se obtuvo una lámina hecha con una composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 6.1 excepto en que se usaron 91 partes en peso del EVOH (E-1), 8 partes en peso del polioctenileno (A-4) y 1 parte en peso del compatibilizador (F-1). La observación de la sección transversal de la lámina a través de un microscopio electrónico como en el Ejemplo 6.1 reveló que el polioctenileno (A-4) estaba disperso en forma de partículas que tenían un tamaño de 1 μm o inferior en la matriz del EVOH (E-1). La lámina obtenida presentaba buena absorción de oxígeno.

(Ejemplos de Referencia 1.1 y 1.2)

- Las láminas hechas con las composiciones de resina se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 6.1 excepto en que se usaron los polímeros obtenidos en los Ejemplos de Síntesis 1 y 2 (que corresponden a los polímeros antes del lavado con acetona en los Ejemplos de Síntesis 5 y 6, respectivamente) como resinas termoplásticas (A). Usando estas láminas, la evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 6.1.

(Ejemplo 7.1) [Ejemplo de Referencia]

Con respecto a la composición de resina obtenida en el Ejemplo 6.1, se realizó una evaluación del olor de acuerdo con el siguiente procedimiento.

(i) Evaluación del olor en la lámina de la composición de resina

- 25 La lámina que tenía un espesor de 100 μm obtenida en el Ejemplo 6.1 se cortó para obtener una lámina de muestra de 1 g y la lámina se pesó de forma precisa. La lámina se enrolló 5 horas después de la formación de la lámina y se colocó en una botella estándar que tenía un volumen interno de 85 ml que se había llenado con aire con una HR de un 50 % a 23 °C. A continuación, se añadió 1 ml de agua a la botella estándar, y la apertura de la botella estándar se cerró herméticamente con una lámina multicapa que incluía una capa de aluminio usando una resina de epoxi, y la botella se dejó en reposo a 60 °C durante 2 semanas. A partir de ese momento, el olor del gas del espacio de cabeza de la muestra se sometió a evaluación sensorial por un jurado de 5 personas.

- Los resultados se muestran en la Tabla 7. En la Tabla 7, $\odot$ indica que casi no hay olor presente en un gas del espacio de cabeza; $\circ$ indica que el olor está presente en un gas del espacio de cabeza a un nivel bajo; Δ indica que el olor está presente en un gas del espacio de cabeza; y $\times$ indica que un fuerte olor está presente en un gas del espacio de cabeza. En este ejemplo y en los ejemplos y en los ejemplos de referencia que se describen a continuación, los resultados de las evaluaciones de los 5 expertos estaban de acuerdo.

(ii) Evaluación del olor del agua después del tratamiento con agua caliente

- 40 A 100 partes en peso de microgránulos de la composición de resina obtenidos en el Ejemplo 6.1, se añadieron 500 partes en peso de agua a 80 °C, y se sometió a extracción con agua caliente durante 3 horas. Los microgránulos de la composición de resina se retiraron después. Los resultados de la evaluación del olor del agua caliente por los expertos se muestran en la Tabla 7. Los símbolos para los resultados de la evaluación son los mismos que los que se han descrito anteriormente.

(Ejemplos 7.2 y 7.3) [Ejemplos de Referencia]

- 45 La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 7.1 excepto en que se usaron como composiciones de resina las composiciones de resina obtenidas en los Ejemplos 6.2 y 6.3.

(Ejemplos de Referencia 2.1 y 2.2)

- 50 Las composiciones de resina se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 6.1 excepto en que se usaron los polímeros obtenidos en el Ejemplo de Síntesis 1 y 2 (que corresponden a los polímeros antes del lavado con acetona en los Ejemplos de Síntesis 5 y 6, respectivamente) en lugar del polioctenileno (A-4). Usando las composiciones de resina, la evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 7.1.

Tabla 6

	Resina (A)		A/E/F ^{*1} (Relación de peso)	Cantidad de absorción de oxígeno (ml/g) ^{*2}					Tasa inicial de absorción de oxígeno (ml/(g·día))	Tasa de absorción de oxígeno (ml/(g·día))	Cantidad de absorción de oxígeno (mol O ₂ /mol C=C·día)
	Polímero	Lavado con acetona		3 Días	8 Días	15 Días	22 Días	29 Días			
Ejemplo 6.1	POE (4)	Realizado	10/90	11,0	18,9	25,6	33,9	47,2	3,7	1,6	0,18
Ejemplo 6.2	POE (5)	Realizado	10/90	10,6	18,0	25,1	33,1	45,8	3,5	1,5	0,17
Ejemplo de Referencia 1.1	POE (1)	No realizado	10/90	10,0	17,2	23,3	30,8	42,9	3,3	1,4	0,16
Ejemplo de Referencia 1.2	POE (2)	No realizado	10/90	9,6	16,4	22,8	30,1	41,6	3,2	1,4	0,16

*1: Relación de peso de resina termoplástica (A) a resina de matriz (E)
 *2: Cantidad de absorción de oxígeno con una HR de un 100 % a 23 °C
 POE (1): Polioctenileno (A-1)
 POE (2): Polioctenileno (A-2)
 POE (4): Polioctenileno (A-4)
 POE (5): Polioctenileno (A-5)

Tabla 7

	Resina (A)		A/E/F* ¹ (Relación de peso)	Olor	
	Polímero	Lavado con acetona		Lámina* ²	Tratamiento con agua caliente* ³
Ejemplo 7.1	POE (4)	Realizado	10/90/0	⊙	○
Ejemplo 7.2	POE (5)	Realizado	10/90/0	⊙	○
Ejemplo 7.3	POE (4)	Realizado	8/91/1	⊙	○
Ejemplo de Referencia 2.1	POE (1)	No realizado	10/90/0	⊙	Δ
Ejemplo de Referencia 2.2	POE (2)	No realizado	10/90/0	⊙	Δ
POE (1): Polioctenileno (A-1) POE (2): Polioctenileno (A-2) POE (4): Polioctenileno (A-4) POE (5): Polioctenileno (A-5) *1: Relación de peso de la resina termoplástica (A) a resina de matriz (E) a compatibilizador (F) *2: Olor de la lámina *3: Olor del agua después del tratamiento con agua caliente					

Como se ha descrito anteriormente, cuando se comparan las muestras que tenían un alto contenido de oligómeros y las muestras que tenían un contenido reducido de oligómeros (láminas y microgránulos), las propias muestras no muestran ninguna diferencia en el olor del agua usada en el tratamiento, pero una vez que se someten al tratamiento con agua caliente, existe una gran diferencia en el olor. La razón del mismo no está clara, pero se supone que el oligómero en sí mismo que tiene un peso molecular de 1000 o inferior no despiden ningún olor porque se evita mediante una resina de barrera frente al gas, pero una vez sometido al tratamiento con agua caliente, parte del oligómero se somete a extracción debido a que se debilita el enlace de hidrógeno en la resina de barrera frente al gas, y además, la presión de vapor aparente aumenta debido a la azeotropía con agua, y por lo tanto se libera el olor. Por lo tanto, al reducir el contenido de oligómero como se ha descrito anteriormente, se puede proporcionar una composición que es útil en aplicaciones tales como envases para alimentos o similares que están sometidos, en particular, a un tratamiento en autoclave o similar, y de este modo se espera que haga contribuciones para la mejora de la seguridad del envase de alimentos.

(Ejemplo 8.1) [Ejemplo de Referencia]

El polioctenileno (A-1) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 1 y 500 ppm de Irganox 1076 (en lo sucesivo en el presente documento mencionado como el antioxidante (C-1)) se mezclaron en seco inmediatamente y se amasó en fundido en una cantidad total de resina de 70,59 g usando una mezcladora de cilindros (MODELO LABO PLASTOMIL R100 fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) con una rotación del tornillo de 60 rpm a 190 °C mientras que la cámara se purgaba con nitrógeno, y se retiró a granel después de 5 minutos. El producto a granel obtenido se cortó en microgránulos para dar una mezcla (I) del polioctenileno (A-1) y del antioxidante (C-1). Esta mezcla (I) en forma de microgránulos se almacenó durante 30 días en una bolsa de polietileno con una HR del aire de un 65 % a 20 °C.

Primero, se mezclaron en seco la mezcla (I) después del almacenamiento (100 partes en peso en términos del polioctenileno (A-1)) y 0,85 partes en peso de estearato de cobalto (II) (800 ppm en términos del átomo de cobalto), se amasaron en fundido en una cantidad total de resina de 70,59 g usando una mezcladora de cilindros (MODELO LABO PLASTOMIL R100 fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) con una rotación del tornillo de 60 rpm a 190 °C mientras que la cámara se purgaba con nitrógeno, y se retiró a granel después de 5 minutos. El producto obtenido a granel se cortó en microgránulos para dar microgránulos de la composición de resina compuestos del polioctenileno (A-1), el antioxidante (C-1) y estearato de cobalto.

Los microgránulos de la composición de resina se suministraron a una máquina de moldeo por compresión (fabricada por Shindo Metal Industries) y se moldeó a una temperatura de extrusión de 200 °C para dar una lámina con un espesor de 100 µm. A partir del aspecto de la lámina obtenida, se evaluó la extensión de la coloración y de la generación de gel. La Tabla 8 muestra los resultados. Con respecto a la coloración de la lámina en la Tabla 8,  indica que no hay coloración de la lámina, Δ indica ligera coloración de la lámina, y $\times$ indica coloración significativa de la lámina. Con respecto a la generación de gel,  indica que no hay generación de gel en la lámina,  indica una ligera presencia de gel en la lámina en apariencia sin nivel de problema, y Δ indica una presencia de algo de gel en la lámina.

(Ejemplos 8.2 a 8.4) [Ejemplos de Referencia]

- 10 Las mezclas (II) a (IV) en forma de microgránulos se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 8.1 excepto en que las cantidades del antioxidante (C-1) fueron 1000 ppm, 2000 ppm y 5000 ppm, respectivamente. Usando los microgránulos, la evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 8.1. Los resultados se muestran en la Figura 8.

(Ejemplos de Referencia 3.1 y 3.2)

- 15 Las mezclas (V) y (VI) en forma de microgránulos se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 8.1 excepto en que las cantidades del antioxidante (C-1) fueron 10 ppm y 10000 ppm, respectivamente. Usando los microgránulos, la evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 8.1. Los resultados se muestran en la Figura 8.

Tabla 8

	Resina (A)	Antioxidante (C-1) (ppm)	Aspecto de la lámina	
			Coloración	Gelificación
Ejemplo 8.1	POE (1)	500		
Ejemplo 8.2	POE(1)	1.000		
Ejemplo 8.3	POE (1)	2.000		
Ejemplo 8.4	POE (1)	5.000		
Ejemplo de Referencia 3.1	POE (1)	10	$\times$	Δ
Ejemplo de Referencia 3.2	POE (1)	10.000	Δ	
POE(1): Polioctenileno (A-1) Coloración  : sin coloración de la lámina Coloración Δ : ligera coloración de la lámina Coloración $\times$: coloración de la lámina significativa Gelificación  : sin generación de gel Gelificación  : ligera presencia de gel en la lámina sin problemas hasta cierto punto Gelificación Δ : presencia de algo de gel en la lámina				

(Ejemplo 9.1) [Ejemplo de Referencia]

- 20 Primero, se mezclaron en seco 90 partes en peso del EVOH (E-1), 10 partes en peso de la mezcla (I) del polioctenileno (A-1) y el antioxidante (C-1) y 0,85 partes en peso de estearato de cobalto (II) (800 ppm en términos del átomo de cobalto) y se microgranuló por extrusión usando una extrusora de doble tornillo de 25 mm de Φ (MODELO LABO PLASTOMIL 15C300 fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) con una rotación del tornillo de 100 rpm a 210 °C en una cantidad de resina extruida de 6 kg/hora. A continuación, los microgránulos se secaron a
- 25

presión reducida a 40 °C durante 16 horas para dar microgránulos de la composición de resina compuestos del EVOH (E-1), el polioctenileno (A-1), el antioxidante (C-1) y el estearato de cobalto.

Los microgránulos se colocaron en una bolsa de aluminio y se almacenaron durante 180 días, y después usando los microgránulos de la composición de resina, el moldeo por extrusión se realizó a una temperatura de extrusión de 210 °C para dar una película con un espesor de 20 µm. A continuación, la película obtenida se cortó para obtener una muestra de película de 0,1 g y la película se pesó de forma precisa. La película se enrolló 5 horas después de la formación de la película y se colocó en una botella estándar que tenía un volumen interno de 260 ml que se había llenado con aire con una HR de un 50 % a 23 °C. El aire en la botella estándar contenía oxígeno y nitrógeno en una relación de volumen de 21:79. A continuación, se añadieron 5 ml de agua a la botella estándar, y la apertura de la botella estándar se cerró herméticamente con una lámina multicapa que incluía una capa de aluminio usando una resina de epoxi, y la botella se dejó en reposo a 60 °C. Después del cierre hermético, el aire del interior se muestreó periódicamente con una jeringa para medir la concentración de oxígeno en el aire mediante cromatografía de gases. El pequeño agujero formado en la lámina multicapa durante la medida se cerraba herméticamente con la resina de epoxi cada vez que se formaba el agujero. La cantidad de absorción de oxígeno de la composición de resina en un periodo de tiempo específico en una atmósfera con una HR de un 100 % a 60 °C se obtuvo calculando la cantidad de la disminución de oxígeno basándose en la relación de volumen de oxígeno a nitrógeno obtenida mediante la medida. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Se confirmó que el polioctenileno (A-1) mostraba una absorción de oxígeno y una tasa de absorción de oxígeno buenas.

20 (Ejemplos 9.2 a 9.4) [Ejemplos de Referencia]

Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina, se prepararon películas y la evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 9. 1 excepto en que se usaron las mezclas (II) a (IV) descritas anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplos de Referencia 4.1 y 4.2)

25 Se obtuvieron los microgránulos de la composición de resina, se prepararon películas y la evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 9.1 excepto en que se usaron la mezclas (V) y (VI) descritas anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9

	Resina (A)	Antioxidante (C-1) (ppm)	Cantidad de absorción de oxígeno (ml/g)* ¹			
			1 Día	7 Días	14 Días	23 Días
Ejemplo 9.1	POE (1)	500	46,7	48,8	50,8	52,8
Ejemplo 9.2	POE (1)	1.000	43,0	44,6	47,1	49,0
Ejemplo 9.3	POE (1)	2.000	37,8	49,5	52,3	56,7
Ejemplo 9.4	POE (1)	5.000	33,9	48,8	51,6	52,4
Ejemplo de Referencia 4.1	POE (1)	10	48,9	49,9	51,8	54,5
Ejemplo de Referencia 4.2	POE (1)	10.000	20,1	23,2	26,1	27,2
POE(1): Polioctenileno (A-1) *1: Cantidad de absorción de oxígeno con una HR de un 100 % a 60 °C						

30 Como es evidente a partir de las Tablas 8 y 9, en las composiciones de resina que contienen el antioxidante (C-1) en relaciones específicas (de 500 ppm a 5000 ppm), incluso cuando el polioctenileno (A-1) se almacena durante un

período de tiempo relativamente largo después de la producción, la oxidación del polioctenileno durante el almacenamiento se suprime. Por lo tanto, se pueden obtener láminas que tienen excelente moldeabilidad y mejor aspecto, y la absorción de oxígeno de las mismas también es buena.

5 Las propias composiciones de resinas, por naturaleza, tienen excelente moldeabilidad y buena absorción de oxígeno, y pueden producir láminas que tienen mejor aspecto. Sin embargo, se puede entender que, cuando una composición de resina que tiene una cantidad excesivamente baja de antioxidante se almacena durante un largo período de tiempo, se produce un cambio en el aspecto y deterioro en la absorción de oxígeno debido a la coloración y a la gelificación.

10 En una composición de resina que contiene una cantidad excesivamente grande de antioxidante, los microgránulos se colorean debido a la oxidación del propio antioxidante, y como resultado, no se puede obtener una lámina que tenga un buen aspecto. Además, se supone que la absorción original de oxígeno de la propia composición de resina que absorbe oxígeno se inhibe al impedir la oxidación, de modo que la absorción de oxígeno se reduce.

(Ejemplo de Síntesis 7) Síntesis del polioctenileno (A-6)

(i) Preparación de solución de monómero

15 Primero, se purgó con nitrógeno seco un matraz de 3 l con tres bocas de vidrio equipado con un agitador y un termómetro, y después se pusieron en éste 502 g de decano en el que se habían disuelto 320 g (2,9 mol) de cis-cicloocteno y 543 mg (4,9 mmol) de cis-4-octeno para preparar una solución de monómeros.

(ii) Preparación de solución catalítica

20 Primero, se purgó con nitrógeno seco un matraz de 3 l con tres bocas de vidrio equipado con un agitador y un termómetro, y después se pusieron en este 779 g de decano. A continuación, se preparó una solución por disolución de 24,6 mg (29 μ mol) de dicloruro de benciliden(1,3-dimesitilimidazolidin-2-iliden) (tríciclohexilfosfina) rutenio en 1 g de tolueno, y esta solución se añadió rápidamente al decano que se ha descrito anteriormente para preparar una solución catalítica.

(iii) Procedimiento de polimerización continua

25 Tanto la solución de monómeros como la solución catalítica preparadas como anteriormente se suministraron, a un caudal de 100 ml/min, a una mezcladora estática equipada con un termómetro (fabricada por Noritake Co., Limited.; una mezcladora estática a la que se conectaron dos T3-17, dos T4-21 y un T4-15), y se realizó una polimerización por metátesis con apertura del anillo a 100 °C. El fluido descargado se analizó por cromatografía de gases (GC-14B fabricado por Shimadzu Corporation; columna: G-100 fabricada por Chemical Product Inspection Society), y se confirmó que la relación de conversión de cis-cicloocteno fue de un 95 %.

30 A la mezcla de reacción obtenida al suministrar la solución de monómeros y la solución catalítica durante 6 minutos, se añadieron 720 g de metanol, y la mezcla se agitó a 40 °C durante 30 minutos. La mezcla se dejó en reposo a 40 °C durante 1 hora y se separó, y se retiró la fase inferior (fase de metanol). De nuevo, se añadieron a ésta 720 g de metanol, y la mezcla se agitó a 40 °C durante 30 minutos. La mezcla se dejó en reposo a 40 °C durante 1 hora y se separó, y se retiró la fase inferior (fase de metanol). La fase superior residual (fase de decano) se destiló para retirar decano a presión reducida, se secó mediante una secadora de vacío a 50 Pa a 40 °C durante 24 horas para dar 155,2 g (rendimiento: 86 %) de un polímero que tenía un peso molecular ponderado medio de 164000 y que contenía un oligómero que tenía un peso molecular de 1000 o inferior en una relación de un 8,1 %. La relación de la unidad estructural trans presente en la cadena principal de este polímero (polioctenileno (A-6)) fue de un 50 %.

40 (Ejemplo 10.1) [Ejemplo de Referencia]

Primero, se mezclaron en seco 90 partes en peso del EVOH (E-1), 10 partes en peso de polioctenileno (A-1) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 1 y 0,85 partes en peso de estearato de cobalto (II) (800 ppm en términos del átomo de cobalto), y se microgranuló por extrusión usando una extrusora de doble tornillo de 25 mm de Φ (MODELO LABO PLASTOMIL 15C300 fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) con una rotación del tornillo de 100 rpm a 210 °C en una cantidad de resina extruida de 6 kg/hora. A continuación, los microgránulos se secaron a presión reducida a 40 °C durante 16 horas para dar microgránulos de la composición de resina compuestos del EVOH (E-1), el polioctenileno (A-1) y estearato de cobalto.

Usando los microgránulos de la composición de resina obtenidos de este modo, el moldeo por extrusión se realizó a una temperatura de extrusión de 210 °C para dar una película con un espesor de 20 μ m.

50 A continuación, la película obtenida se cortó para obtener una muestra de película de 0,1 g y la película se pesó de forma precisa. La película se enrolló 5 horas después de la formación de la lámina y se colocó en una botella estándar que tenía un volumen interno de 260 ml que se había llenado con aire con una HR de un 50 % a 23 °C. El aire en la botella estándar contenía oxígeno y nitrógeno en una relación de volumen de 21:79. A continuación, se añadieron 5 ml de agua a la botella estándar, y la apertura de la botella estándar se cerró herméticamente con una

lámina multicapa que incluía una capa de aluminio usando una resina de epoxi, y la botella se dejó en reposo a 60 °C. Después del cierre hermético, el aire del interior se muestreó periódicamente con una jeringa para medir la concentración de oxígeno en el aire mediante cromatografía de gases. El pequeño agujero formado en la lámina multicapa durante la medida se cerraba herméticamente con la resina de epoxi cada vez que se formaba el agujero.

5 La cantidad de absorción de oxígeno de la composición de resina en una atmósfera con una HR de un 100 % a 23 °C se obtuvo calculando la cantidad de la disminución de oxígeno basándose en la relación de volumen de oxígeno a nitrógeno obtenida mediante la medida. La Tabla 10 muestra la cantidad de absorción de oxígeno (cantidad acumulativa) en 3 días (72 horas) después del cierre hermético. La tasa de absorción de oxígeno calculada a partir de los resultados obtenidos 3 días después del inicio de la medida fue 5,2 ml/(g·día).

10 La cantidad de absorción de oxígeno en una atmósfera con una HR de un 80 % a 30 °C se obtuvo de la misma manera. La Tabla 10 muestra la cantidad de absorción de oxígeno (cantidad acumulativa) en 7 días (168 horas) después del cierre hermético. La tasa de absorción de oxígeno calculada a partir de los resultados obtenidos 7 días después del inicio de la medida fue 0,9 ml/(g·día).

(Ejemplo 10.2) [Ejemplo de Referencia]

15 Se obtuvieron microgránulos de la composición de resina y se preparó una película de la misma manera que en el Ejemplo 10.1 excepto en que se usó el polioctenileno (A-6) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 7 en lugar del polioctenileno (A-1). Usando esta película, se obtuvo la cantidad de absorción de oxígeno de la misma manera que en el Ejemplo 10.1. La Tabla 10 muestra los resultados.

Tabla 10

	Resina (A)		Cantidad de absorción de oxígeno (ml/g)		Tasa de absorción de oxígeno (ml/(g·día))	
	Polímero	Relación cis/trans* ¹	100 % a 23 °C (3 días)	80 % a 30 °C (7 días)	100 % a 23 °C (3 días)	80 % a 30 °C (7 días)
Ejemplo 10.1	POE (1)	23/77	15,5	6,0	5,2	0,9
Ejemplo 10.2	POE(6)	50/50	20,9	8,1	7,0	1,2
POE (1): Polioctenileno (A-1) POE(6): Polioctenileno (A-6) *1: Relación de unidad estructural cis a unidad estructural trans						

20 **(Ejemplo 11.1) [Ejemplo de Referencia]**

Primero, se mezclaron en seco 100 partes en peso del polioctanileno (A-1) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 1 y 0,85 partes en peso de estearato de cobalto (II) (800 ppm en términos del átomo de cobalto), se amasaron en fundido en una cantidad total de resina de 70,59 g usando una mezcladora de cilindros (MODELO LABO PLASTOMIL R100 fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) con una rotación del tornillo de 60 rpm a 190 °C

25 mientras que la cámara se purgaba con nitrógeno, y se retiró a granel en 5 minutos. El producto obtenido a granel se cortó en microgránulos para dar microgránulos de la composición de resina compuestos del polioctenileno (A-1) y estearato de cobalto.

Los microgránulos de la composición de resina obtenidos se suministraron a una máquina de moldeo por compresión (fabricada por Shindo Metal Industries) y se moldeó a una temperatura de extrusión de 200 °C para dar

30 una lámina con un espesor de 100 µm. A partir del aspecto de la lámina, se evaluaron las propiedades de manipulación y de moldeabilidad de los microgránulos de la composición de resina. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

(Ejemplo 11.2) [Ejemplo de Referencia]

Se obtuvieron microgránulos de la composición de resina y se preparó una lámina de la misma manera que en el

35 Ejemplo 11.1 excepto en que se usó el polioctenileno (A-6) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 7 en lugar de polioctenileno (A-1).

Se obtuvo una lámina con un espesor de 100 µm de la misma manera que en el Ejemplo 11.1 usando los microgránulos de la composición de resina obtenidos en el Ejemplo 11.2. A partir del aspecto de la lámina, se evaluaron las propiedades de manipulación y de moldeabilidad de los microgránulos de la composición de resina.

Cuando la relación de la unidad estructural trans en la cadena principal es baja, es probable que, aunque la tasa de absorción de oxígeno aumente, la fluidez sea elevada, el intervalo del control de temperatura sea estrecho, y la adherencia al tornillo de la extrusora sea grande. Además, es probable que las láminas después del moldeo sean en cierto modo adhesivas entre sí, y es probable que las propiedades de manipulación durante el almacenamiento después del procesamiento se deterioren hasta cierto punto. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11

	Resina (A)		Propiedades de manipulación	Moldeabilidad
	Polímero	Relación cis/trans ^{*1}		
Ejemplo 11.1	POE (1)	23/77	○	○
Ejemplo 11.2	POE (6)	50/50	Δ	Δ
POE(1): Polioctenileno (A-1) POE(6): Polioctenileno (A-6) *1: Relación de unidad estructural cis a unidad estructural trans Propiedades de manipulación ○ : Almacenable sin ningún problema después del moldeo Propiedades de manipulación Δ: Lámina poco adhesiva en cierto modo después del moldeo, propiedades de manipulación durante el almacenamiento en cierto modo deficientes Moldeabilidad ○ : Moldeabilidad buena Moldeabilidad Δ: Adherencia a un tornillo observada durante el moldeo				

(Ejemplo 12.1)

Primero, se mezclaron en seco 100 partes en peso del polioctenileno (A-1) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 1, 0,42 partes en peso de estearato de cobalto (II) (400 ppm en términos del átomo de cobalto) y 0,013 partes en peso de trióxido de tungsteno (100 ppm en términos del átomo de tungsteno), se amasó en fundido en una cantidad total de resina de 70,31 g usando una mezcladora de cilindros (MODELO LABO PLASTOMIL R100 fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) con una rotación del tornillo de 60 rpm a 100 °C mientras que la cámara se purgaba con nitrógeno, y se retiró a granel después de 5 minutos. El producto obtenido a granel se cortó en microgránulos para dar microgránulos de la composición de resina compuestos del polioctenileno (A-1), estearato de cobalto y trióxido de tungsteno.

Los microgránulos obtenidos de la composición de resina se trituraron con un molino y se pasaron a través de un tamiz de malla de 60/80, y de este modo se obtuvo un polvo. A continuación, 0,1 g de este polvo se pesaron de forma precisa y se colocaron en una botella estándar que tenía un volumen interno de 260 ml que había sido rellena con aire con una HR de un 100 % a 23 °C. El aire en la botella estándar contenía oxígeno y nitrógeno en una relación de volumen de 21:79. A continuación, se añadieron 5 ml de agua se añadió a la botella estándar, y la apertura de la botella estándar se cerró herméticamente con una lámina multicapa que incluía una capa de aluminio que usaba una resina de epoxi. Después del cierre hermético, el aire en el interior se muestreó periódicamente con una jeringa para medir la concentración de oxígeno en el aire mediante cromatografía de gases. El pequeño agujero formado en la lámina multicapa durante la medida se cerraba herméticamente con la resina de epoxi cada vez que el agujero se formaba. La cantidad de absorción de oxígeno de la composición de resina en una atmósfera con una HR de un 100 % a 23 °C se obtuvo calculando la cantidad de la disminución de oxígeno basándose en la relación de volumen de oxígeno a nitrógeno obtenida mediante la medida. La Figura 7 y la Tabla 12 muestran la cantidad de absorción de oxígeno (cantidad acumulativa) en 1 día (24 horas), 3 días (72 horas), 8 días (192 horas) y 22 días (528 horas) desde el momento del cierre hermético. La tasa de absorción de oxígeno calculada a partir de los resultados de 3 días después y 8 días después del inicio de la medida fue 15,7 ml/ (g·día).

(Ejemplo 12.2)

Primero, se mezclaron en seco 100 partes en peso del polioctenileno (A-1) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 1, 0,42 partes en peso de estearato de cobalto (II) (400 ppm en términos del átomo de cobalto) y 0,25 partes en peso de trióxido de tungsteno (2000 ppm en términos del átomo de tungsteno), se amasó en fundido en una cantidad total de resina de 70,47 g usando una mezcladora de cilindros (MODELO LABO PLASTOMIL R100 fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) con una rotación del tornillo de 60 rpm a 100 °C mientras que la cámara se purgaba con nitrógeno, y se retiró a granel después de 5 minutos. El producto obtenido a granel se cortó en microgránulos para dar microgránulos de la composición de resina compuestos del polioctenileno (A-1), estearato de cobalto y trióxido de tungsteno.

Usando los microgránulos obtenidos de la composición de resina, la evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 12.1. Los resultados se muestran en la Figura 7 y en la Tabla 12.

(Ejemplo de Referencia 5)

Primero, se mezclaron en seco 100 partes en peso del polioctenileno (A-1) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 1 y 0,42 partes en peso de estearato de cobalto (II) (400 ppm en términos del átomo de cobalto), se amasó en fundido en una cantidad total de resina de 70,30 g usando una mezcladora de cilindros (MODELO LABO PLASTOMIL R100 fabricado por Toyo Seiki Seisakusho Ltd.) con una rotación del tornillo de 60 rpm a 100 °C mientras que la cámara se purgaba con nitrógeno, y se retiró a granel después de 5 minutos. El producto obtenido a granel se cortó en microgránulos para dar microgránulos de la composición de resina compuestos del polioctenileno (A-1) y estearato de cobalto.

Usando los microgránulos obtenidos de la composición de resina, la evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 12.1. Los resultados se muestran en la Figura 7 y en la Tabla 12.

Tabla 12

	POE (1) (g)	Cobalto (ppm)* ¹	Tungsteno (ppm)* ²	Cantidad de absorción de oxígeno (ml/g)* ³				Tasa de absorción de oxígeno (ml/(g·día))
				1 Día	3 Días	8 Días	22 Días	
Ejemplo 12.1	70	400	100	65,5	117,4	195,9	271,7	15,7
Ejemplo 12.2	70	400	2,000	66,9	119,6	199,3	279,8	15,9
Ejemplo de Referencia 5	70	400	0	62,0	114,3	191,5	263,2	15,4
POE (1): Polioctenileno (A-1) *1: Contenido de átomo de cobalto en el estearato de cobalto *2: Contenido de átomo de tungsteno en el trióxido de tungsteno *3: Cantidad de absorción de oxígeno con una HR de un 100 % a 23 °C								

Aplicabilidad Industrial

La presente invención proporciona una composición de resina que absorbe oxígeno que tiene una excelente absorbencia de oxígeno y que no genera un olor desagradable como resultado de la absorción de oxígeno.

Además, la presente invención puede proporcionar una composición de resina que tiene, además de las propiedades que se han descrito anteriormente, una tasa de absorción de oxígeno elevada. Además, la presente invención puede proporcionar una composición de resina que tiene, además de las propiedades que se han descrito anteriormente, buenas propiedades de manipulación durante el procesamiento, experimenta poca coloración y generación de gel en un producto moldeado obtenido a partir de la misma, y tiene excelente transparencia. Además, la presente invención puede proporcionar una composición de resina que absorbe oxígeno que no genera un olor desagradable incluso cuando se somete a procesamiento en presencia de agua caliente, tal como el procesamiento en autoclave.

Usando la composición de resina, se pueden producir una diversidad de productos moldeados que contienen la composición de resina y que tienen una alta absorbencia de oxígeno, tales como películas multicapa y envases multicapa, tapas, y similares que incluyen una capa hecha con la composición de resina. En particular, la composición es preferible para su uso en envases adecuados para artículos de almacenamiento tales como alimentos y cosméticos que son susceptibles a la degradación por el oxígeno y en los que es importante su sabor. La composición también se puede usar preferentemente como material de envasado para alimentos que requiere procesamiento en autoclave. Además, la composición tiene una fuerte función de neutralización de oxígeno y de este modo es de uso como un absorbente de oxígeno fácil de manipular.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina que absorbe oxígeno que comprende:

una resina termoplástica (A) que tiene dobles enlaces carbono-carbono;

al menos una sal de metal de transición (B) seleccionada entre el grupo que consiste en una sal de hierro, una sal de níquel, una sal de cobre, una sal de manganeso y una sal de cobalto; y

al menos un compuesto de metal de transición (D) seleccionado entre el grupo que consiste en un compuesto de titanio, un compuesto de vanadio, un compuesto de molibdeno, un compuesto de cromo, un compuesto de selenio y un compuesto de tungsteno;

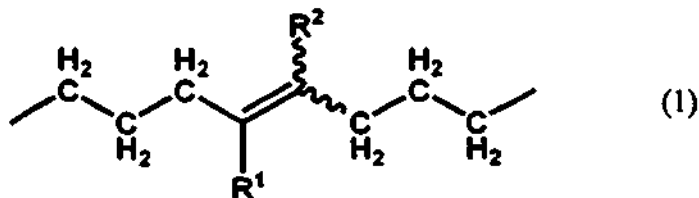
en la que la cantidad de absorción de oxígeno de la resina termoplástica (A) es una cantidad de 1,6 moles o superior por cada mol de doble enlace carbono-carbono como se mide en una atmósfera con una HR de un 100 % a 60 °C calculando la cantidad de la disminución de oxígeno basándose en la relación de oxígeno a nitrógeno como se ha descrito en el Ejemplo 1.1 en el presente documento;

en la resina termoplástica (A), los dobles enlaces carbono-carbono adyacentes están separados por tres o más metilenos;

la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono contenidos en la resina termoplástica (A) es de 0,001 mol/g a 0,020 mol/g; y

los dobles enlaces carbono-carbono presentes en la cadena principal de la resina termoplástica (A) representan un 90 % o superior y los dobles enlaces carbono-carbono presentes en las cadenas laterales representan un 10 % o inferior, del total de dobles enlaces carbono-carbono dentro de la molécula, y la expresión "dobles enlaces carbono-carbono" usado en el presente documento no incluye los dobles enlaces contenidos en un anillo aromático.

2. La composición de resina de la reivindicación 1, en la que la resina termoplástica (A) tiene una unidad estructural como se representa mediante una fórmula (1):



en la que R¹ y R² son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que puede estar sustituido, un grupo arilo que puede estar sustituido, un grupo alquilarilo que puede estar sustituido, -COOR³, -OCOR⁴, un grupo ciano o un átomo de halógeno, y R³ y R⁴ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

3. La composición de resina de la reivindicación 1 o 2, en la que la resina termoplástica (A) es un polímero por metátesis con apertura del anillo de una olefina cíclica que tiene 7 o más átomos de carbono.

4. La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la resina termoplástica (A) contiene un oligómero que tiene un peso molecular de 1000 o inferior en términos de poliestireno en una relación de un 6 % en área o inferior en un gráfico analítico de cromatografía de permeación en gel como se describe en el punto (3) la sección de ejemplos.

5. La composición de resina de la reivindicación 4, en la que la resina termoplástica (A) se prepara retirando el oligómero que tiene un peso molecular de 1000 o inferior en términos de poliestireno a partir del polímero por metátesis con apertura del anillo de una olefina cíclica que tiene 7 o más átomos de carbono.

6. La composición de resina de la reivindicación 5, en la que la resina termoplástica (A) se prepara lavando el polímero por metátesis con apertura del anillo de una olefina cíclica que tiene 7 o más átomos de carbono con un disolvente que básicamente no disuelve al polímero.

7. La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la resina termoplástica (A) tiene un peso molecular ponderado medio de 60000 o superior en términos de poliestireno como se describe en el punto (3) de la sección de ejemplos.

8. La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que una unidad estructural trans de la cadena principal de la resina termoplástica (A) representa un 40 % o superior y un 90 % o inferior de la resina termoplástica total (A), en la que la cantidad de unidad estructural trans se determina basándose en el espectro obtenido por RMN ¹³C medido usando cloroformo deuterado como disolvente.

9. La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la resina termoplástica (A) es polioctenileno.

10. La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende adicionalmente un antioxidante (C).
11. La composición de resina de la reivindicación 10, en la que el antioxidante (C) está contenido en una relación de 100 a 5000 ppm basándose en el peso de la resina termoplástica (A).
- 5 12. La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el compuesto de metal de transición (D) está contenido en una relación de 50 a 50000 ppm en términos del elemento metálico basándose en el peso de la resina termoplástica (A).
13. La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que la sal de metal de transición (B) está contenida en una relación de 1 a 50000 ppm basándose en el peso de la resina termoplástica (A).
- 10 14. La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 que comprende adicionalmente una resina de matriz (E).
15. La composición de resina de la reivindicación 14, en la que las partículas de la resina termoplástica (A) están dispersas en una matriz de la resina de matriz (E).
- 15 16. La composición de resina de la reivindicación 14 o 15, en la que el tamaño medio de partícula de las partículas de la resina termoplástica (A) es 4 μm o inferior cuando se mide de acuerdo con el procedimiento de tinción con osmio que se ha descrito en la descripción.
17. La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en la que la resina termoplástica (A) está contenida en una relación de un 30 a un 1 % en peso y la resina de matriz (E) está contenida en una relación de un 70 a un 99 % en peso, cuando se determina que el peso total de la resina termoplástica (A) y de la resina de matriz (E) es de un 100 % en peso.
- 20 18. La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en la que la resina de matriz (E) es una resina de barrera frente al gas (E.1) que tiene una tasa de transmisión de oxígeno de 500 $\text{ml} \cdot 20 \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm})$ o inferior con una HR de un 65 % a 20 °C, en la que la tasa de transmisión de oxígeno se refiere a que el volumen de oxígeno que se va a transmitir a través de una película que tiene un área de 1 m^2 y un espesor de 20 μm por día en una presión diferencial de oxígeno de 101 kPa es de 500 ml o inferior cuando la medida se realiza con una humedad relativa de un 65 % a una temperatura de 20 °C.
- 25 19. La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, en la que la resina de barrera frente al gas (E.1) es al menos una resina seleccionada entre el grupo que consiste en una resina de alcohol polivinílico, una resina de poliamida, una resina de cloruro de polivinilo y una resina de poliácrlonitrilo.
- 30 20. La composición de resina de la reivindicación 19, en la que la resina de barrera frente al gas (E.1) es un copolímero de etileno-alcohol vinílico que tiene un contenido de etileno de un 5 a un 60 % en moles y un grado de saponificación de un 90 % o superior.
21. La composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 20 que comprende adicionalmente un compatibilizador (F).
- 35 22. La composición de resina de la reivindicación 21, en la que la resina termoplástica (A) está contenida en una relación de un 29,9 a un 1 % en peso, la resina de matriz (E) está contenida en una relación de un 70 a un 98,9 % en peso y el compatibilizador (F) está contenido en una relación de un 29 a un 0,1 % en peso, cuando se determina que el peso total de la resina termoplástica (A), la resina de matriz (E) y el compatibilizador (F) es de un 100 % en peso.
- 40 23. Un producto moldeado que comprende la composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.
24. Una estructura multicapa que comprende una capa hecha con la composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.
25. Un envase multicapa que comprende una capa hecha con la composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.
- 45 26. Un envase multicapa hecho con una película multicapa que tiene un espesor total de 300 μm o inferior, en el que la película multicapa comprende una capa hecha con la composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.
27. Un envase multicapa que comprende una capa hecha con la composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22 y una capa de poliéster termoplástico.
- 50 28. Una tapa que comprende un cuerpo de tapa que se proporciona con una junta hecha con la composición de resina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.

Figura 1

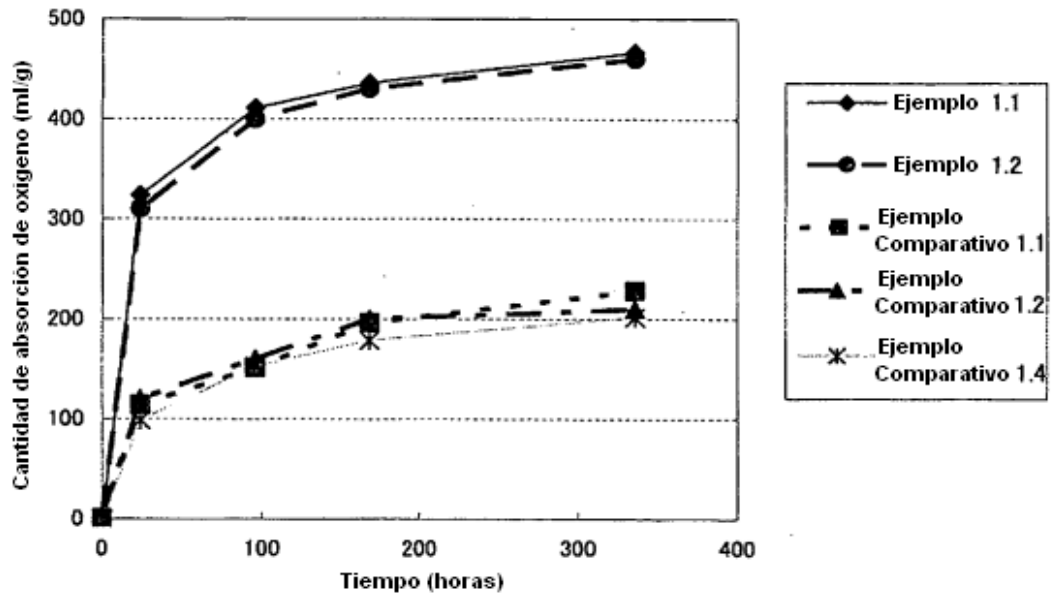


Figura 2

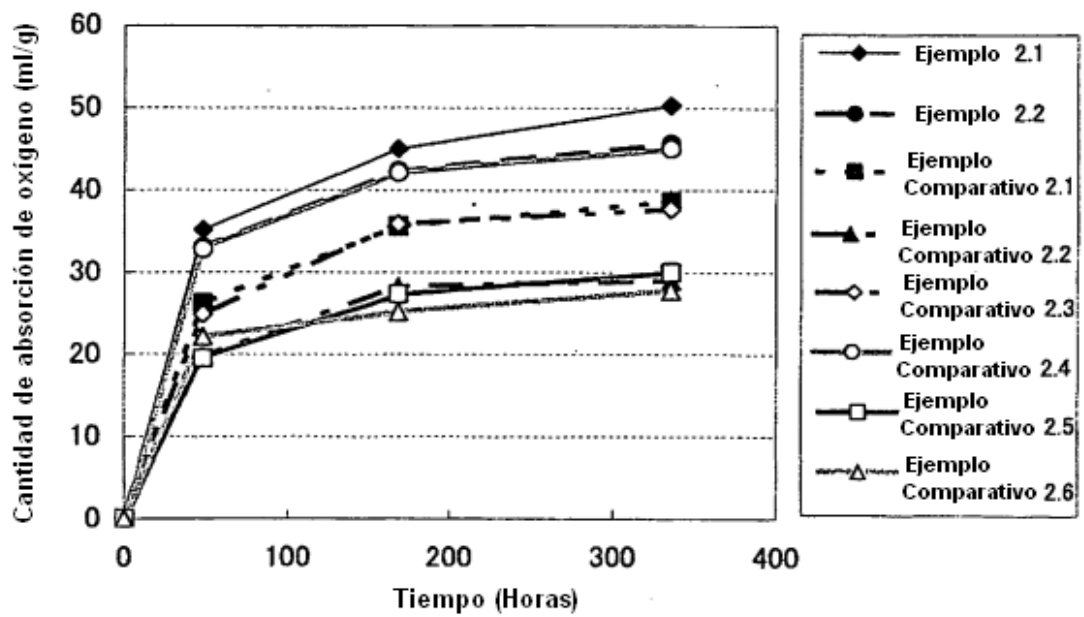


Figura 3

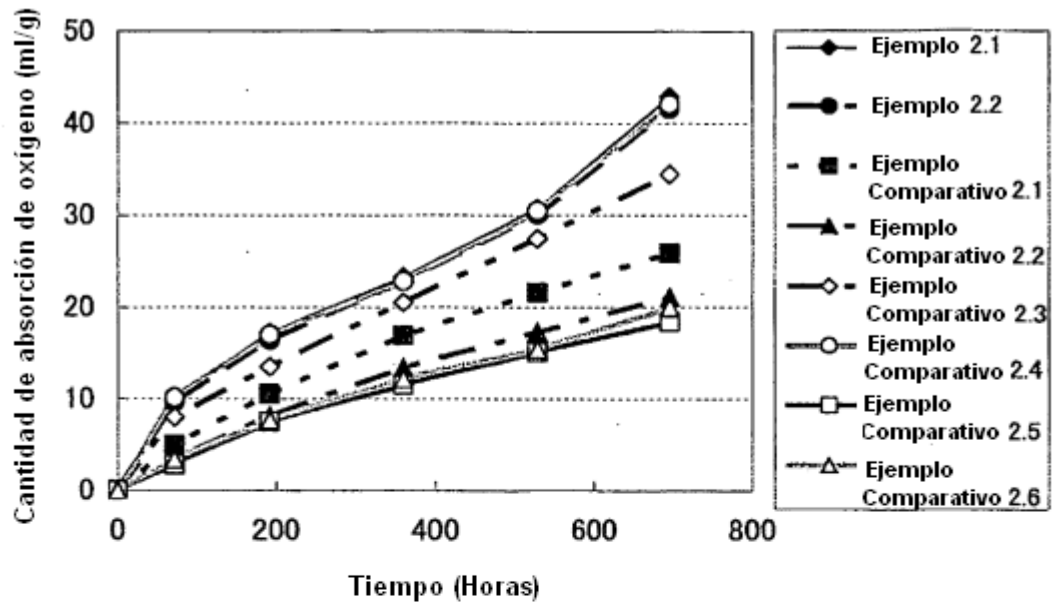


Figura 4

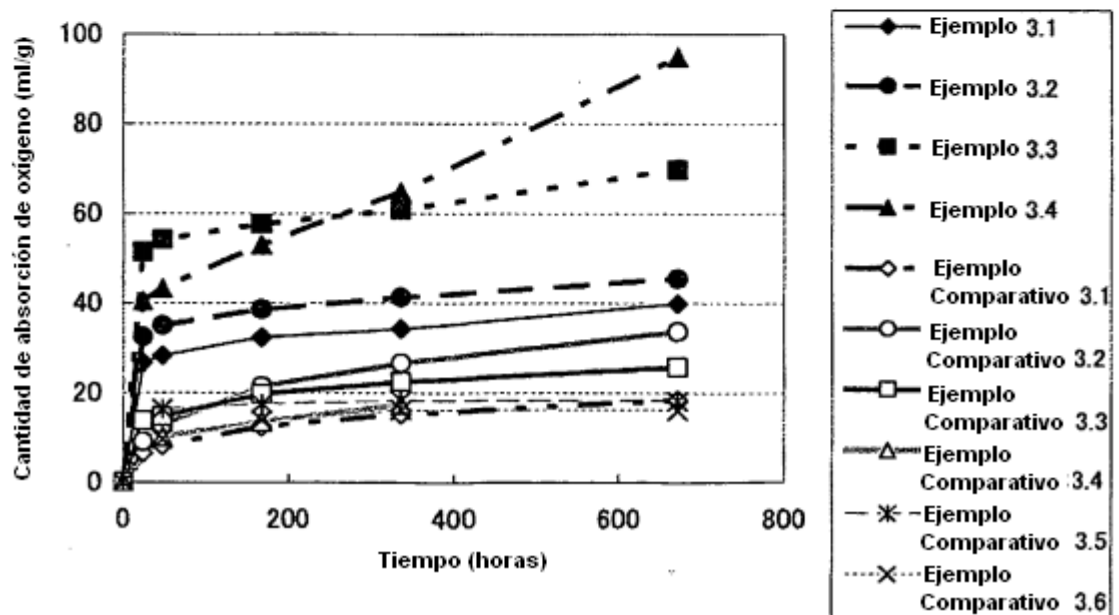


Figura 5

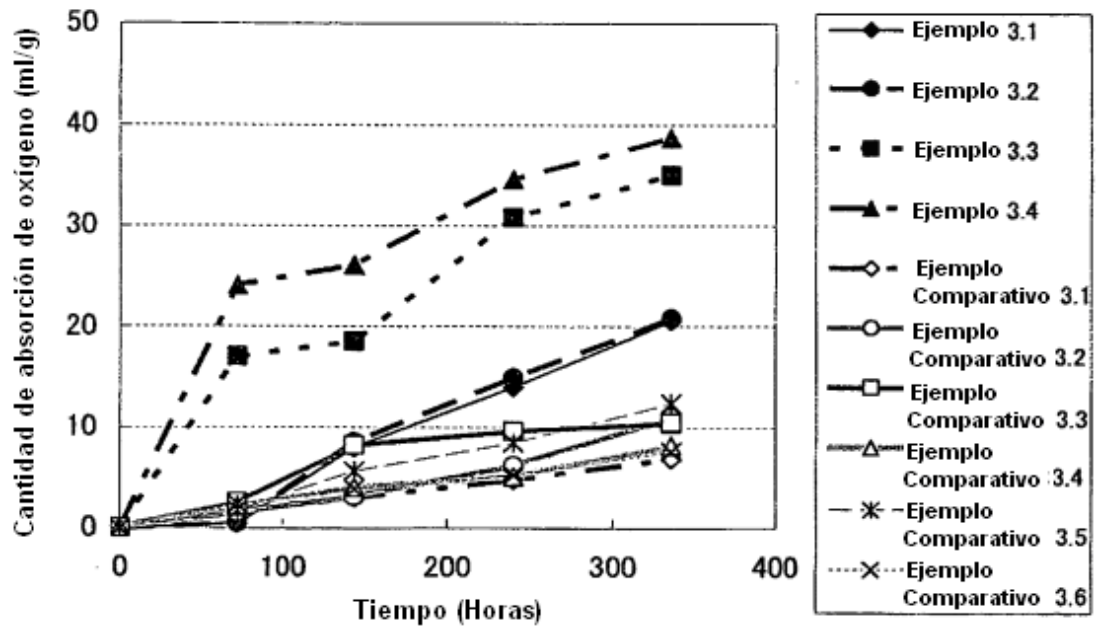


Figura 6

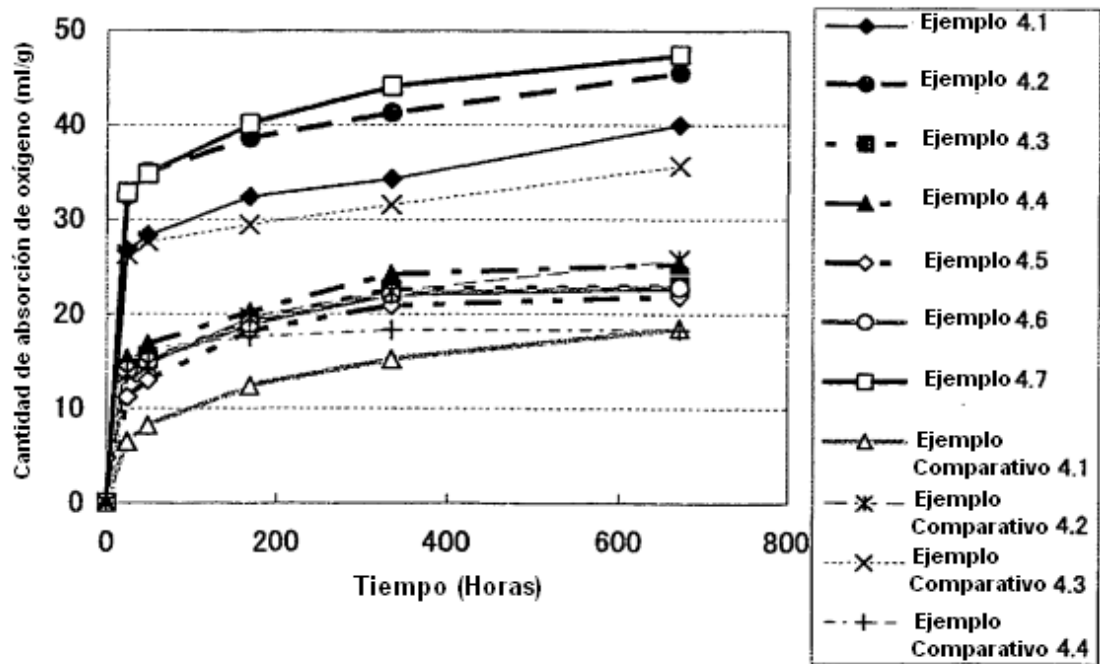


Figura 7

