

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 484 376**

51 Int. Cl.:

C08L 29/04 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)
C08F 16/06 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2003 E 03706980 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 1479725**

54 Título: **Composición de resina y estructuras multicapa**

30 Prioridad:

26.02.2002 JP 2002050530
25.09.2002 JP 2002279983

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

11.08.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

TAI, SHINJI;
IKEDA, KAORU;
MASUDA, HARUHISA;
WATANABE, TOMOYUKI y
ISOYAMA, KOUTA

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 484 376 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina y estructuras multicapa

5 **Campo Técnico**

La presente invención se refiere a una composición de resina que comprende un copolímero de etileno y alcohol vinílico modificado y una resina termoplástica diferente al copolímero. Además, la invención se refiere a una composición de resina que puede ser obtenida sometiendo un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado y un elastómero a un tratamiento de reticulación dinámica. Igualmente, la invención se refiere a diversos tipos de artículos moldeados y estructuras multicapa que comprenden estas composiciones de resina y a sus aplicaciones.

Antecedentes de la Técnica

Los copolímeros de etileno-alcohol vinílico, que en lo sucesivo se abreviarán como EVOH, son superiores en sus propiedades de transparencia y barrera a los gases, pero tienen el inconveniente de su escasa capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión. Se conoce un método para combinar una resina flexible, tal como un copolímero de etileno y acetato vinílico y un copolímero de etileno y propileno, con un EVOH para evitar este inconveniente. Sin embargo, este método tiene el inconveniente de que la transparencia se ve muy afectada.

Por otra parte, la JP-A-63-230757 describe una composición de resina que comprende de 94-30 partes en peso de un EVOH (A) con un contenido en etileno del 20-45 mol% y un grado de saponificación de 96 mol% o superior y 6-70 partes en peso de un EVOH (B) con un contenido en etileno de 24-49 mol% y un grado de saponificación inferior a 96 mol%, siendo el contenido en etileno de (B) al menos un 4 mol% superior al de (A) y siendo el grado de saponificación (A) mayor en al menos un 3 mol% que el de (B) y donde los contenidos en etileno y los parámetros de solubilidad de (A) y (B) satisfacen una relación concreta. Se indica que esta composición de resina tiene una alta tasa de extensibilidad en caliente.

La JP-A-50-12186 describe un método para producir un EVOH modificado con una facilidad de moldeo mejorada, caracterizándose el método por la reacción de 0,01-0,8 partes en peso de un compuesto epoxi polifuncional con 100 partes en peso de EVOH con un contenido en etileno del 20-90% molar y un grado de saponificación del 95% o superior. Esta descripción publicada también describe que dicho EVOH modificado puede mezclarse con otras resinas, tales como un EVOH no modificado y una poliolefina.

Sin embargo, en un método de mezclado de un EVOH con una resina blanda diferente a EVOH, es difícil que la composición de resina resultante tenga las características de extensibilidad, flexibilidad y resistencia a la flexión, así como transparencia satisfactoria simultáneamente. Además, las propiedades como barrera frente a los gases también se deterioran. Aparte de ello, la composición de resina descrita en la citada JP-A-63-230757 no necesariamente tiene una flexibilidad y una resistencia a la flexión satisfactorias.

En la JP-A-50-12186, se describe una mejora del "neck-in" (estrechamiento) (fenómeno en el que la anchura de un producto se vuelve más estrecha que el ancho de corte de la matriz) que tiene lugar cuando un EVOH se conforma en una película por medio de una matriz T, como una mejora de la facilidad de moldeo. Sin embargo, no se describe mejora alguna en la capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión, que es el objetivo de la presente invención. Además, no se obtienen efectos de mejora en la capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión con el EVOH descrito en la publicación citada anteriormente, el cual se sometió a reacción con una cantidad específica de un compuesto epoxi polifuncional. Además, en caso de utilizar un compuesto epoxi polifuncional, es difícil producir un EVOH donde la magnitud de la modificación con un compuesto epoxi se encuentre dentro del rango específico determinado en la presente invención.

La EP-A-585929 describe aductos de óxido de etileno y EVOH y mezclas con resinas termoplásticas.

La US-A-3106543 describe composiciones de alcohol polivinílico reaccionado con óxido de etileno y acetato de polivinilo hidrolizado.

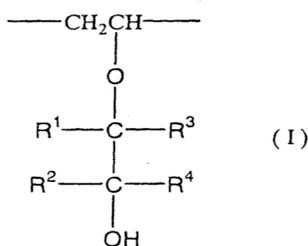
La WO0126984 describe películas barrera y botellas de EVOH y un colorante de óxido de etileno sustituido.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina superior en cuanto a sus propiedades barrera, transparencia, capacidad de estiramiento, flexibilidad, resistencia a la flexión y adhesión

inter-capa, así como un material barrera que la incluye. Además, la invención proporciona diversos tipos de artículos moldeados que comprenden tal composición de resina.

Descripción de la Invención

- 5 Los objetivos arriba citados se consiguen proporcionando una composición de resina que incluye un 1-99% en peso de un copolímero de etileno y alcohol vinílico modificado (C) con un contenido en etileno del 20-55 mol% y los constituyentes copolímero de etileno y alcohol vinílico modificado (c) diferentes a la unidad estructural (I), siendo las unidades de etileno unidades de alcohol polivinílico y opcionalmente unidades de acetato de vinilo no saponificado y que contiene un 0,3-40 mol% de la siguiente unidad estructural (I) y un 1-99% en peso de una resina termoplástica (T1) diferente a (C):



10

donde R¹, R², R³ y R⁴ indican un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático de 1-10 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico de 3-10 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático de 6-10 átomos de carbono; R¹, R², R³ y R⁴ pueden representar el mismo grupo o ser diferentes; R³ y R⁴ se pueden combinar; y R¹, R², R³ y R⁴ pueden tener un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo o un átomo de halógeno.

15

Preferentemente R¹ y R² son átomos de hidrógeno. Con especial preferencia, uno de R³ y R⁴ es un grupo hidrocarburo alifático de 1-10 átomos de carbono y el otro es un átomo de hidrógeno. Con particular preferencia, uno de R³ y R⁴ es un sustituyente representado por (CH₂)_iOH, donde i es un número entero de 1-8 y el otro es un átomo de hidrógeno.

20

Además, los objetivos citados anteriormente también se logran proporcionando una composición de resina que comprende un 1-99% en peso de un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) obtenido por reacción entre un copolímero de etileno-alcohol polivinílico (A) y un compuesto epoxi monofuncional (B) de un peso molecular no superior a 500 y un 1-99% de una resina termoplástica (T1) diferente a (C).

25

Preferentemente, el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) tiene un punto de fusión no superior a 160°C. También preferentemente, la resina termoplástica (T1) tiene una tasa de transmisión de oxígeno a 20°C y un RH (radio hidrodinámico) 65% no superior a 1.000 cc·20 μm/m²·día·atm y la composición de resina tiene una velocidad de transmisión de oxígeno a 20°C y un RH 65% no superior a 100 cc·20 μm/m²·día·atm.

30

En una realización preferente, la resina termoplástica (T1) es un copolímero de etileno-alcohol polivinílico (F) con un contenido en etileno de un 5-55 mol% y está libre de la unidad estructural (I). En este caso, es especialmente preferente que la composición de resina comprenda un 1-50% en peso del copolímero de etileno-alcohol polivinílico modificado (C) y un 50-99% en peso del copolímero de etileno-alcohol polivinílico (F). Es particularmente preferente que la diferencia entre el contenido en etileno del copolímero de etileno-alcohol polivinílico modificado (C) y el contenido en etileno del copolímero de etileno-alcohol polivinílico (F) sea de un 2-30 mol%.

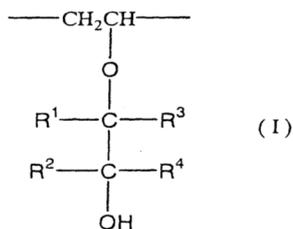
35

En una realización preferente de la invención, la resina termoplástica (T1) es una poliolefina (G). En este caso, es especialmente preferente que la composición de resina comprenda un 10-60% en peso del copolímero de etileno-alcohol polivinílico modificado (C) y un 40-90% en peso de la poliolefina (G). Es también una realización preferente de la invención que la resina termoplástica (T1) comprenda una poliolefina (G) y un compatibilizador (H).

40

Los objetivos citados anteriormente también se consiguen proporcionando una composición de resina obtenida mezclando 100 partes en masa de un copolímero de etileno-alcohol polivinílico modificado (C) que contiene un 0,3-40 mol% de una unidad estructural (I) siguiente, 5-900 partes en masa de un elastómero (J) que presenta un grupo funcional capaz de reaccionar con el siguiente agente reticulante (K) y 0,05-30 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del elastómero (J), de un reticulante (K), bajo condiciones de mezcla y llevando a cabo un tratamiento de reticulación dinámica:

45



5 donde R¹, R², R³ y R⁴ indican un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático de 1-10 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico de 3-10 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático de 6-10 átomos de carbono; R¹, R², R³ y R⁴ pueden representar el mismo grupo o ser diferentes; R³ y R⁴ se pueden combinar; y R¹, R², R³ y R⁴ pueden tener un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo o un átomo de halógeno.

10 Preferentemente, el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) es uno obtenido por reacción entre un copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) y un compuesto epoxi monofuncional (B) con un peso molecular no superior a 500. Preferentemente, una partícula de un elastómero reticulado (J) con un diámetro de 0,1-30 μm se dispersa en una matriz del copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C).

15 En tal caso, es preferente que el grupo funcional capaz de reaccionar con el agente reticulante sea al menos uno seleccionado de entre el grupo consistente en un grupo hidroxilo, un grupo amino, alquilamino, un grupo epoxi, un grupo éter, carboxilo, éster, amida, un grupo bromuro, un grupo con una estructura de anhídrido dicarboxílico, un grupo ácido bórico, un grupo que contiene boro y que se convierte en un grupo ácido bórico en presencia de agua y un doble enlace. Es también preferente que el elastómero (J) sea un copolímero en bloque con un grupo funcional capaz de reaccionar con el agente reticulante (K) y que comprende un polímero en bloque vinil aromático y un polímero en bloque dieno conjugado.

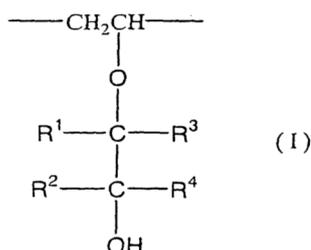
20 Una realización preferente de la presente invención es un material barrera que comprende cualquiera de las composiciones de reina mencionadas. Son todas realizaciones preferentes de la presente invención un artículo moldeado, un artículo moldeado por extrusión, una película, una lámina, una película orientada, un artículo termoformado, una película termocontraíble, una tubería, una manguera, un artículo moldeado por extrusión y soplado, un recipiente, un envase para un recipiente, un material de envoltura flexible y un material para el envasado de alimentos y bebidas.

25 Es también una composición de resina preferente de la invención una estructura multicapa en la que se laminan una capa de las composiciones de reina anteriormente citadas y una capa de otro material, tal como una resina termoplástica (T2). En tal caso, es preferente que la resina termoplástica (T2) sea al menos una seleccionada de entre el grupo consistente en poliolefina, poliamida, poliéster, poliestireno, poliuretano, cloruro de polivinilideno, cloruro de polivinilo, poliácridonitrilo y policarbonato. Es también preferente que la resina termoplástica (T2) sea un elastómero.

30 Una película coextruida, una lámina coextruida, una tubería multicapa, una manguera multicapa, una tubería para la circulación de agua caliente y un recipiente moldeado por co-inyección y soplado que comprenden la estructura multicapa arriba citada son realizaciones preferentes. Además, un recipiente moldeado por co-inyección y soplado que comprende la estructura multicapa anterior también es una realización preferente. En este caso, un recipiente moldeado por co-inyección y soplado en el que la resina termoplástica (T2) es al menos una seleccionada de entre el grupo consistente en poliéster, polipropileno y polietileno es una realización especialmente preferente.

A continuación se describe detalladamente la presente invención.

40 La presente invención proporciona una composición de resina que incluye un 1-99% en peso de un copolímero de etileno y alcohol vinílico modificado (C) con un contenido en etileno del 20-55 mol% y los constituyentes copolímero de etileno y alcohol vinílico modificado (c) diferentes a la unidad estructural (I), siendo las unidades de etileno unidades de alcohol polivinílico y opcionalmente unidades de acetato de vinilo no saponificado y que contiene un 0,3-40 mol% de la siguiente unidad estructural (I) y un 1-99% en peso de una resina termoplástica (T1) diferente a (C):



5 donde R¹, R², R³ y R⁴ indican un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático de 1-10 átomos de carbono (por ejemplo un grupo alquilo y un grupo alqueniilo), un grupo hidrocarburo alicíclico de 3-10 átomos de carbono (por ejemplo un grupo cicloalquilo y un grupo cicloalqueniilo) y un grupo hidrocarburo aromático de 6-10 átomos de carbono (por ejemplo un grupo fenilo); R¹, R², R³ y R⁴ pueden representar el mismo grupo o ser diferentes; R³ y R⁴ se pueden combinar; siempre que se excluya el caso en el que tanto R³ como R⁴ sean átomos de hidrógeno; y R¹, R², R³ y R⁴ pueden tener otros grupos, por ejemplo un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo y un átomo de halógeno.

10 El EVOH modificado (C) utilizado en la presente invención es un copolímero de etileno-alcohol polivinílico modificado (C) con un contenido en etileno del 20-55 mol% y que contiene un 0,3-40 mol% de la unidad estructural (I) mostrada.

15 En una realización especialmente preferente, tanto R¹ como R² son átomos de hidrógeno. En una realización más especialmente preferente, tanto R¹ como R² son átomos de hidrógeno y uno de R³ y R⁴ es un grupo hidrocarburo alifático de 1-10 átomos de carbono y el otro es un átomo de hidrógeno. Preferentemente, el grupo hidrocarburo alifático es un grupo alquilo o un grupo alqueniilo. Desde el punto de vista de resaltar las propiedades barrera a los gases necesarias cuando el EVOH modificado (C) se utiliza como material barrera, preferentemente uno de R³ y R⁴ es un grupo metilo o un grupo etilo y el otro es un átomo de hidrógeno.

20 Además, desde el punto de vista de las propiedades barrera a los gases necesarias cuando se utiliza el EVOH modificado (C) como material barrera, es también preferente que uno de R³ y R⁴ sea un sustituyente representado por (CH₂)_iOH, donde i es un número entero de 1-8, y el otro sea un átomo de hidrógeno. Cuando se resaltan las propiedades de barrera a los gases como material barrera, en el sustituyente representado por (CH₂)_iOH, i preferentemente es un número entero de 1-4, en especial 1 ó 2 y en particular 1.

25 La cantidad de unidad estructural (I) contenida en el EVOH modificado (C) debe estar incluida en el rango del 0,3-40 mol%. El límite inferior de la cantidad de unidad estructural (I) preferentemente no es inferior al 0,5 mol%, en especial no inferior al 1 mol% y en particular no inferior al 2 mol%. Por otra parte, el límite superior de la cantidad de unidad estructural (I) no es superior al 35 mol%, en especial no superior al 30 mol%, y en particular no superior al 25 mol%. Se puede obtener un EVOH modificado (C) superior simultáneamente en cuanto a sus propiedades barrera a los gases, transparencia, capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión cuando la cantidad de unidad estructural (I) presente se encuentra en el rango mencionado anteriormente.

35 El contenido en etileno del EVOH modificado (C) es preferentemente del 20-55 mol%. Desde el punto de vista basado en que el EVOH modificado (C) de la presente invención aumenta su capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión, el límite inferior del contenido en etileno del EVOH modificado (C) preferentemente es no inferior al 25 mol%, en especial no inferior al 31 mol%. Por otra parte, desde el punto de vista de las propiedades barrera a los gases del EVOH modificado (C) de la presente invención, el límite superior del contenido en etileno del EVOH modificado (C) no es superior al 50 mol%, en especial no superior al 45 mol%. Cuando el contenido en etileno es inferior al 5 mol%, la capacidad de moldeo por fusión puede verse reducida, mientras que cuando sobrepasa el 55 mol%, las propiedades barrera a los gases pueden resultar insuficientes.

40 Los constituyentes del EVOH modificado (C) que no son las unidades estructurales (I) y las unidades etileno son principalmente unidades de alcohol vinílico. Las unidades de alcohol vinílico son normalmente unidades de alcohol vinílico que no han reaccionado con los compuestos epoxi monofuncionales (B) contenidos en el EVOH de partida (A). Las unidades de acetato de vinilo no saponificado que pueden estar incluidas en el EVOH (A) habitualmente están contenidas también en el EVOH modificado (C) como tales. Las mediciones NMR y del punto de fusión mostraron que el EVOH modificado (C) es un copolímero aleatorio que contiene estos constituyentes. Además, pueden estar incluidos también otros constituyentes, salvo que se vea afectado el objeto de la presente invención.

Una velocidad de flujo de fusión (MFR) preferente (medida a 190°C bajo una carga de 2.160 g) del EVOH modificado (C) de la presente invención es de 0,1-30 g/10 min, en especial de 0,3-25 g/10 min y en particular de 0,5-20 g/10 min. Se observa que cuando el punto de fusión es aproximadamente de 190°C o superior, las mediciones se llevan a cabo bajo una carga de 2.160 g a dos o más temperaturas no inferiores al punto de fusión. Los resultados se muestran, en un gráfico semiLog, con el inverso de la temperatura absoluta como abscisa frente al logaritmo de las MFRs como ordenada, representándose la MFR preferente mediante extrapolación a 190°C.

El método para producir el EVOH modificado (C) no está particularmente limitado. El método que los presentes inventores recomiendan es un método en el que el EVOH modificado (C) se obtiene mediante la reacción de un copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) con un compuesto epoxi monofuncional (B) de un peso molecular no superior a 500.

Además, el objeto que la presente invención pretende resolver se puede conseguir proporcionando una composición de resina que comprende un 1-99% en peso de un copolímero de etileno-alcohol polivinílico modificado (C) obtenido por reacción de un copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) con un compuesto epoxi monofuncional (B) de un peso molecular no superior a 500 y un 1-99% en peso de una resina termoplástica (T1) diferente a (C).

Posteriormente se describen sustancias adecuadas para un EVOH (A) como material de partida a mezclar con la resina termoplástica (T1) en la presente invención. Posteriormente se describirá un EVOH (A) adecuado utilizado como material de partida para el EVOH modificado (C) utilizado en la producción de la composición de resina resultante de un tratamiento de reticulación dinámica, que es otra realización preferente de la invención.

Como EVOH (A) para su uso como material de partida para el EVOH (C) modificado, se prefiere uno obtenido mediante la saponificación de un copolímero de etileno-vinil éster. Un vinil éster típico utilizado en la producción de EVOH es acetato de vinilo. Sin embargo, se pueden emplear también otros ésteres de vinilo de ácidos grasos (por ejemplo propionato de vinilo y pivalato de vinilo). Salvo que se vea adversamente afectado el objeto de la presente invención, se permite también copolimerizar otros comonómeros, por ejemplo, α -olefinas tales como propileno, butileno, isobuteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno; ácidos carboxílicos insaturados o ésteres de los mismos, tales como ácido (meta)acrílico, (met)acrilato de metilo y (met)acrilato de etilo; compuestos de vinilsilano tales como viniltrimetoxisilano; ácidos sulfónicos insaturados o sales de los mismos; alquiltioles; y vinilpirrolidonas tales como N-vinilpirrolidona.

Cuando un EVOH que resulta de la copolimerización con un compuesto de vinilsilano como componente de un comonómero se utiliza como EVOH (A), preferentemente el EVOH contenga tal compuesto copolimerizado en una cantidad del 0,0002-0,2 mol%. Cuando el EVOH contiene un compuesto de vinilsilano como componente de un comonómero en una cantidad dentro de dicho rango, se puede mejorar la compatibilidad en la viscosidad de fusión entre la resina de un sustrato y el EVOH modificado (C), permitiendo así la producción de artículos de película homogénea multicapa por coextrusión. En particular, cuando se utiliza una resina de sustrato con una alta viscosidad de fusión, resulta fácil obtener artículos de película homogéneos multicapa por coextrusión. El compuesto de vinilsilano incluye, por ejemplo, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltri(β -metoxietoxi)silano y γ -metacriloxipropilmetoxisilano. Son especialmente preferentes el viniltrimetoxisilano y viniltriethoxisilano.

El contenido en etileno del EVOH (A) para su uso en la presente invención es preferentemente del 20-55 mol%. Desde el punto de vista de que el EVOH modificado (C) de la presente invención incrementa su capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión, el límite inferior del contenido en etileno del EVOH (A) preferentemente es no inferior al 25 mol% y con especial preferencia no inferior al 31 mol%. Por otra parte, desde el punto de vista de las propiedades barrera a los gases del EVOH modificado (C) de la presente invención, el límite superior del contenido en etileno del EVOH (A) no es superior al 50 mol%, preferentemente no superior al 45 mol%. Cuando el contenido en etileno es inferior al 5 mol%, la moldeabilidad por fusión puede reducirse, mientras que cuando sobrepasa el 55 mol%, la propiedad barrera a los gases puede resultar insuficiente. Cuando el EVOH (A) para su uso en la invención comprende una mezcla de dos o más EVOHs de distintos contenidos en etileno, el valor medio calculado a partir de las proporciones de mezcla en peso de los EVOHs será el contenido en etileno del EVOH (A).

El grado de saponificación de la parte vinil éster en el EVOH (A) para su uso en la presente invención es preferentemente no inferior al 90%. En especial, el grado de saponificación de la parte vinil éster no es inferior al 95%, en particular no inferior al 98% y con total preferencia no inferior al 99%. Un grado de saponificación inferior al 90% puede resultar una termoestabilidad no satisfactoria, lo que puede llevar a la fácil formación de geles y burbujas en los artículos moldeados, así como a un deterioro de las propiedades barrera a los gases, especialmente en caso de alta humedad. Cuando el EVOH (A) comprende una mezcla de dos o más EVOHs de distintos grados de saponificación, el valor medio calculado a partir de las proporciones de mezcla en peso de los EVOHs será el grado de saponificación del EVOH (A).

El contenido en etileno y el grado de saponificación del EVOH (A) se pueden determinar mediante análisis de resonancia magnética nuclear (RMN).

Además, se puede emplear también un EVOH que contenga un compuesto de boro mezclado en el mismo como EVOH (A), salvo que el objeto de la presente invención se vea adversamente afectado. El compuesto de boro incluye, por ejemplo, ácidos bóricos, boratos, sales de ácido bórico e hidruros de boro. Concretamente, el ácido bórico incluye ácido ortobórico, ácido metabórico, ácido tetrabórico, etc.; los boratos incluyen borato de trietilo, de trimetilo, etc.; las sales de ácido bórico incluyen sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo de diversos ácidos bóricos tales como los mencionados anteriormente, así como bórax, etc. Entre estos compuestos, es preferente el ácido ortobórico, que en lo que sigue se denominará ácido bórico.

Cuando el EVOH que contiene un compuesto de boro mezclado en su interior se emplea como EVOH (A), su contenido en compuesto de boro se sitúa preferentemente entre 20 y 2.000 ppm, en particular entre 50 y 1.000 ppm en términos del elemento boro. La mezcla del compuesto de boro en una cantidad dentro de estos rangos puede proporcionar un EVOH donde la variación en el par está restringida durante su fusión por calentamiento. Sin embargo, si el contenido en compuesto de boro es inferior a 20 ppm, dicho efecto se verá reducido, mientras que si es superior a 2.000 ppm, el EVOH resultante se gelificará fácilmente y puede tener poca capacidad de moldeo.

Además, como EVOH (A) se puede emplear un EVOH (A) que contiene un compuesto de ácido fosfórico. Esto puede estabilizar con éxito las cualidades (por ejemplo el color) de la resina. El compuesto de ácido fosfórico para su uso en la presente invención no está particularmente limitado. Se pueden utilizar diversos ácidos, tales como ácido fosfórico y ácido fosforoso, así como sus sales. Las sales de los ácidos fosfóricos pueden tener cualquier forma de fosfato primario, fosfato secundario y fosfato terciario, pero son preferentes los fosfatos primarios. La especie catiónica tampoco está limitada específicamente. Sin embargo, son preferentes las sales de metales alcalinos. Entre estas sales, son preferentes el dihidrogenofosfato de sodio y el dihidrogenofosfato de potasio. Cuando se utiliza un EVOH (A) que contiene un compuesto de ácido fosfórico, el contenido en compuesto de ácido fosfórico es preferentemente no superior a 200 ppm, en especial 5-100 ppm y en particular 5-50 ppm en términos del grupo fosfato.

Sin embargo, cuando el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se someten a reacción conjuntamente en presencia de un catalizador (D) que contiene un ión de un metal que pertenece a cualquiera de los Grupos 3-12 de la Tabla Periódica tal como se describe más adelante, es conveniente que el contenido en compuesto de ácido fosfórico sea lo más pequeño posible, debido a que las sales de ácido fosfórico desactivarán el catalizador. En este caso, el contenido en compuesto de ácido fosfórico del EVOH (A) preferentemente no es superior a 200 ppm, en especial no superior a 100 ppm y en particular no superior a 50 ppm en términos del grupo fosfato.

Además, como se describe más adelante, el EVOH modificado (C) se obtiene preferentemente llevando a cabo una reacción entre un EVOH (A) y un compuesto epoxi monofuncional (B) que tiene un peso molecular no superior a 500, en una extrusora. Durante la reacción, se expone el EVOH a una condición de calentamiento. Si el EVOH (A) contiene una cantidad en exceso de sal de metal alcalino y/o de sal de metal alcalinotérreo en ese momento, el EVOH modificado (C) resultante puede sufrir de una coloración. Además, pueden surgir problemas tales como reducción de la viscosidad del EVOH modificado (C), lo que resulta en un deterioro de la capacidad de moldeo del mismo. Además, cuando se utiliza un catalizador (D) tal como se describe más adelante, es conveniente que las cantidades de aquellas sales que han de añadirse sean cuanto más pequeñas como sea posible, ya que desactivarán el catalizador (D).

Con el fin de evitar el problema mencionado anteriormente, preferentemente el contenido en sal de metal alcalino incluido en el EVOH (A) no es superior a 50 ppm en términos de los elementos metálicos. En una realización especialmente preferente, el contenido en sal de metal alcalino incluido en el EVOH (A) no es superior a 30 ppm, en particular no superior a 20 ppm en términos de los elementos metálicos. Desde el mismo punto de vista, el contenido en sal de metal alcalinotérreo incluido en el EVOH (A) preferentemente es no superior a 20 ppm, en especial no superior a 10 ppm y en particular no superior a 5 ppm en términos de los elementos metálicos. Es especialmente preferente que el EVOH (A) no contenga sustancialmente ninguna sal de metal alcalinotérreo.

Además, se puede utilizar un EVOH que contenga un estabilizador térmico, un antioxidante o similar, incorporado en su interior, salvo que se vea afectado adversamente el objeto de la presente invención.

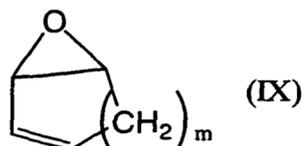
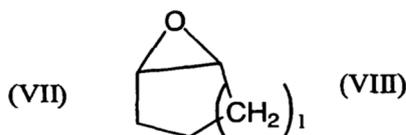
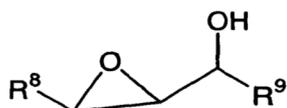
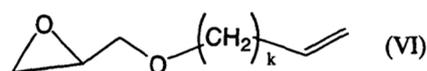
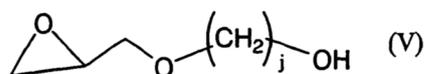
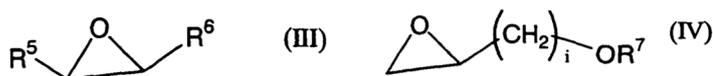
El EVOH (A) para su uso en la presente invención tiene preferentemente una viscosidad intrínseca no inferior a 0,06 l/g. La viscosidad intrínseca del EVOH (A) se encuentra preferentemente en el rango de 0,07-0,2 l/g, en especial 0,075-0,15 l/g y en particular 0,080-0,12 l/g. Cuando la viscosidad intrínseca del EVOH (A) es inferior a 0,06 l/g, la capacidad de elongación, flexibilidad y resistencia a la flexión pueden deteriorarse. Por

otra parte, si la viscosidad intrínseca del EVOH (A) sobrepasa 0,2 l/g, se pueden formar fácilmente geles y burbujas en el artículo moldeado que incluye el EVOH modificado (C).

Una velocidad de flujo de fusión (MFR) preferente (medida a 190°C bajo una carga de 2.160 g) del EVOH (A) para su uso en la presente invención es de 0,1-30 g/10 min, en especial de 0,3-25 g/10 min y en particular de 0,5-20 g/10 min. Se observa que cuando el punto de fusión es de aproximadamente 190°C o superior, las mediciones se llevan a cabo bajo una carga de 2.160 g a dos o más temperaturas no inferiores al punto de fusión. Los resultados se muestran en un gráfico semiLog, con la inversa de la temperatura absoluta como abscisa frente al logaritmo de las MFRs como ordenada y la MFR preferente se representa por extrapolación a 190°C. Se pueden mezclar y utilizar dos o más EVOHs de distintas MFRs.

10 El compuesto epoxi monofuncional (B) de un peso molecular no superior a 500 para su uso en la presente invención debe ser un compuesto epoxi monofuncional. En otras palabras, debe ser un compuesto epoxi que tiene solamente un grupo epoxi en su molécula. Cuando se utiliza un compuesto epoxi polifuncional con dos o más funcionalidades, puede que no se obtenga el efecto de la presente invención. Se debe observar que durante la producción del compuesto epoxi monofuncional puede estar incluida una cantidad muy pequeña de compuestos epoxi polifuncional. Salvo que el objeto de la presente invención se vea afectado adversamente, se puede emplear un compuesto epoxi monofuncional que contiene una cantidad muy pequeña de compuesto epoxi polifuncional como compuesto epoxi monofuncional (B) de peso molecular no superior a 500 en la presente invención.

20 El compuesto epoxi monofuncional (B) con un peso molecular no superior a 500 para su uso en la presente invención no está particularmente limitado. Específicamente, se pueden utilizar adecuadamente los compuestos representados por las siguientes fórmulas (III) a (IX)



30 donde R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ representan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático (por ejemplo un grupo alquilo, alqueniilo o similar) de 1-10 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico (por ejemplo un grupo cicloalquilo, cicloalqueniilo o similar) de 3-10 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo aromático de 6-10 átomos de carbono (por ejemplo un grupo fenilo o similar); e i, j, k, l y m indican cada uno un número entero de 1 a 8.

35 Ejemplos de compuestos epoxi monofuncionales (B) de peso molecular no superior a 500 representados por la fórmula (III) incluyen: epoxietano (óxido de etileno), epoxipropano, 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano, 3-metil-1,2-epoxibutano, 1,2-epoxipentano, 2,3-epoxipentano, 3-metil-1,2-epoxipentano, 4-metil-1,2-epoxipentano, 4-metil-2,3-epoxipentano, 3-etil-1,2-epoxipentano, 1,2-epoxihexano, 2,3-epoxihexano, 3,4-

epoxihexano, 3-metil-1,2-epoxihexano, 4-metil-1,2-epoxihexano, 5-metil-1,2-epoxihexano, 3-etil-1,2-epoxihexano, 3-propil-1,2-epoxihexano, 4-etil-1,2-epoxihexano, 5-metil-1,2-epoxihexano, 4-metil-2,3-epoxihexano, 4-etil-2,3-epoxihexano, 2-metil-3,4-epoxihexano, 2,5-dimetil-3,4-epoxihexano, 3-metil-1,2-epoxiheptano, 4-metil-1,2-epoxiheptano, 5-metil-1,2-epoxiheptano, 6-metil-1,2-epoxiheptano, 3-etil-1,2-epoxiheptano, 3-propil-1,2-epoxiheptano, 3-butil-1,2-epoxiheptano, 4-etil-1,2-epoxiheptano, 4-propil-1,2-epoxiheptano, 5-etil-1,2-epoxiheptano, 4-metil-2,3-epoxiheptano, 4-etil-2,3-epoxiheptano, 4-propil-2,3-epoxiheptano, 2-metil-3,4-epoxiheptano, 5-metil-3,4-epoxiheptano, 5-etil-3,4-epoxiheptano, 2,5-dimetil-3,4-epoxiheptano, 2-metil-5-etil-3,5-epoxiheptano, 1,2-epoxiheptano, 2,3-epoxiheptano, 3,4-epoxiheptano, 1,2-epoxioctano, 2,3-epoxioctano, 3,4-epoxioctano, 4,5-epoxioctano, 1,2-epoxinonano, 2,3-epoxinonano, 3,4-epoxinonano, 4,5-epoxinonano, 1,2-epoxidecano, 2,3-epoxidecano, 3,4-epoxidecano, 4,5-epoxidecano, 5,6-epoxidecano, 1,2-epoxiundecano, 2,3-epoxiundecano, 3,4-epoxiundecano, 4,5-epoxiundecano, 5,6-epoxiundecano, 1,2-epoxidodecano, 2,3-epoxidodecano, 3,4-epoxidodecano, 4,5-epoxidodecano, 5,6-epoxidodecano, 6,7-epoxidodecano, epoxietilbenceno, 1-fenil-1,2-epoxipropano, 3-fenil-1,2-epoxipropano, 1-fenil-1,2-epoxibutano, 3-fenil-1,2-epoxibutano, 4-fenil-1,2-epoxibutano, 1-fenil-1,2-epoxipentano, 3-fenil-1,2-epoxipentano, 4-fenil-1,2-epoxipentano, 5-fenil-1,2-epoxipentano, 1-fenil-1,2-epoxihexano, 3-fenil-1,2-epoxihexano, 4-fenil-1,2-epoxihexano, 5-fenil-1,2-epoxihexano y 6-fenil-1,2-epoxihexano.

Ejemplos de compuestos epoxi monofuncionales (B) de peso molecular no superior a 500 representados por la fórmula (IV) incluyen: metil glicidil éter, etil glicidil éter, n-propil glicidil éter, isopropil glicidil éter, n-butil glicidil éter, isobutil glicidil éter, tert-butil glicidil éter, 1,2-epoxi-3-pentiloxipropano, 1,2-epoxi-3-hexiloxipropano, 1,2-epoxi-3-heptiloxipropano, 1,2-epoxi-3-octiloxipropano, 1,2-epoxi-3-feniloxipropano, 1,2-epoxi-3-benciloxipropano, 1,2-epoxi-4-metoxibutano, 1,2-epoxi-4-etoxibutano, 1,2-epoxi-4-propoxibutano, 1,2-epoxi-4-butoxibutano, 1,2-epoxi-4-pentiloxibutano, 1,2-epoxi-4-hexiloxibutano, 1,2-epoxi-4-heptiloxibutano, 1,2-epoxi-4-feniloxibutano, 1,2-epoxi-4-benciloxibutano, 1,2-epoxi-5-metoxipentano, 1,2-epoxi-5-etoxipentano, 1,2-epoxi-5-propoxipentano, 1,2-epoxi-5-butoxipentano, 1,2-epoxi-5-pentiloxipentano, 1,2-epoxi-5-hexiloxipentano, 1,2-epoxi-5-feniloxipentano, 1,2-epoxi-6-metoxihexano, 1,2-epoxi-6-etoxihexano, 1,2-epoxi-6-propoxihexano, 1,2-epoxi-6-butoxihexano, 1,2-epoxi-6-heptoxihexano, 1,2-epoxi-7-metoxiheptano, 1,2-epoxi-7-etoxiheptano, 1,2-epoxi-7-propoxiheptano, 1,2-epoxi-7-butiloxiheptano, 1,2-epoxi-8-metoxiheptano, 1,2-epoxi-8-etoxiheptano, 1,2-epoxi-8-butoxihexano, glicidol, 3,4-epoxi-1-butanol, 4,5-epoxi-1-pentanol, 5,6-epoxi-1-hexanol, 6,7-epoxi-1-heptanol, 7,8-epoxi-1-octanol, 8,9-epoxi-1-nonanol, 9,10-epoxi-1-decanol y 10,11-epoxi-1-undecanol.

Ejemplos de compuestos epoxi monofuncionales (B) de peso molecular no superior a 500 representados por la fórmula (V) incluyen: etilenglicol monoglicidil éter, propanodiol monoglicidil éter, butanodiol monoglicidil éter, heptanodiol monoglicidil éter, hexanodiol monoglicidil éter, heptanodiol monoglicidil éter y octanodiol monoglicidil éter.

Ejemplos de compuestos epoxi monofuncionales (B) de peso molecular no superior a 500 representados por la fórmula (VI) incluyen: 3-(2,3-epoxi)propoxi-1-propeno, 4-(2,3-epoxi)propoxi-1-buteno, 5-(2,3-epoxi)propoxi-1-penteno, 6-(2,3-epoxi)propoxi-1-hexeno, 7-(2,3-epoxi)propoxi-1-hepteno y 8-(2,3-epoxi)propoxi-1-octeno.

Ejemplos de compuestos epoxi monofuncionales (B) de peso molecular no superior a 500 representados por la fórmula (VII) incluyen: 3,4-epoxi-2-butanol, 2,3-epoxi-1-butanol, 3,4-epoxi-2-pentanol, 2,3-epoxi-1-pentanol, 1,2-epoxi-3-pentanol, 2,3-epoxi-4-metil-1-pentanol, 2,3-epoxi-4,4-dimetil-1-pentanol, 2,3-epoxi-1-hexanol, 3,4-epoxi-2-hexanol, 4,5-epoxi-3-hexanol, 1,2-epoxi-3-hexanol, 2,3-epoxi-4-metil-1-hexanol, 2,3-epoxi-4-etil-1-hexanol, 2,3-epoxi-4,4-dimetil-1-hexanol, 2,3-epoxi-4,4-dietil-1-hexanol, 2,3-epoxi-4-metil-4-etil-1-hexanol, 3,4-epoxi-5-metil-2-hexanol, 3,4-epoxi-5,5-dimetil-2-hexanol, 3,4-epoxi-2-heptanol, 2,3-epoxi-1-heptanol, 4,5-epoxi-3-heptanol, 2,3-epoxi-4-heptanol, 1,2-epoxi-3-heptanol, 2,3-epoxi-1-octanol, 3,4-epoxi-2-octanol, 4,5-epoxi-3-octanol, 5,6-epoxi-4-octanol, 2,3-epoxi-4-octanol, 1,2-epoxi-3-octanol, 2,3-epoxi-1-nonanol, 3,4-epoxi-2-nonanol, 4,5-epoxi-3-nonanol, 5,6-epoxi-4-nonanol, 3,4-epoxi-5-nonanol, 2,3-epoxi-4-nonanol, 1,2-epoxi-3-nonanol, 2,3-epoxi-1-decanol, 3,4-epoxi-2-decanol, 4,5-epoxi-3-decanol, 5,6-epoxi-4-decanol, 6,7-epoxi-5-decanol, 3,4-epoxi-5-decanol, 2,3-epoxi-4-decanol y 1,2-epoxi-3-decanol.

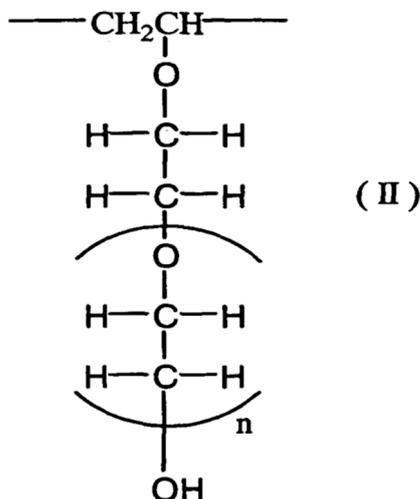
Ejemplos de compuestos epoxi monofuncionales (B) de peso molecular no superior a 500 representados por la fórmula (VIII) incluyen: 1,2-epoxiciclopentano, 1,2-epoxiciclohexano, 1,2-epoxicicloheptano, 1,2-epoxiciclooctano, 1,2-epoxiciclononano, 1,2-epoxiciclododecano, 1,2-epoxicicloudodecano y 1,2-epoxiciclododecano.

Ejemplos de compuestos epoxi monofuncionales (B) de peso molecular no superior a 500 representados por la fórmula (IX) incluyen: 3,4-epoxiciclopenteno, 3,4-epoxiciclohexeno, 3,4-epoxiciclohepteno, 3,4-epoxicicloocteno, 3,4-epoxiciclononeno, 1,2-epoxiciclododeceno, 1,2-epoxicicloudodeceno y 1,2-epoxiciclododeceno.

Los compuestos epoxi de 2-8 átomos de carbono son particularmente preferentes como compuestos epoxi monofuncionales (B) de peso molecular no superior a 500 a utilizar para la presente invención. El número de átomos de carbono del compuesto epoxi monofuncional (B) es preferentemente de 2-6, particularmente de 2-

- 4 teniendo en cuenta la facilidad de manejo del compuesto y su reactividad con EVOH (A). Además, preferentemente el compuesto epoxi monofuncional (B) es un compuesto representado por las fórmulas (III) o (IV). Desde el punto de vista de la reactividad con EVOH (A) y de las propiedades barrera a los gases de un EVOH modificado (C) a obtener, son particularmente preferentes 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano, 5 epoxipropano, epoxietano y glicidol. Son especialmente preferentes epoxipropano y glicidol. En las aplicaciones en las que se requiere un control sanitario, tales como envases para alimentos, envases para bebidas y envases para medicamentos, es conveniente utilizar 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano, epoxipropano y epoxietano como compuesto epoxi (B). Con total preferencia se emplea epoxipropano.
- 10 Se obtiene un EVOH modificado (C) mediante la reacción del EVOH (A) y del compuesto epoxi monofuncional (B). Una proporción de mezcla preferente entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) es 1-50 partes en peso de (B) a 100 partes en peso de (A), en especial 2-40 partes en peso de (B) a 100 partes en peso de (A) y en particular 5-35 partes en peso de (B) a 100 partes en peso de (A).
- 15 El método para producir el EVOH modificado (C) mediante la reacción del EVOH (A) con el compuesto epoxi monofuncional (B) de peso molecular no superior a 500 no está particularmente limitado; ejemplos de métodos preferentes incluyen un método de producción en el que el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se someten a reacción conjuntamente en solución y un método de producción en el que el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se someten a reacción conjuntamente en una extrusora.
- 20 En el método de producción que utiliza una reacción en solución, el EVOH modificado (C) se obtiene mediante la reacción del compuesto epoxi monofuncional (B) con una solución del EVOH (A) en presencia de un catalizador ácido o alcalino. Además, el EVOH modificado (C) se puede producir también mediante la disolución del EVOH (A) y del compuesto epoxi monofuncional (B) en un disolvente de reacción y posterior un tratamiento térmico. Como disolvente de reacción son preferentes los disolventes polares apróticos que sean buenos disolventes para el EVOH (A), tal como dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona.
- 25 El catalizador de reacción incluye catalizadores ácidos tales como ácido *p*-toluensulfónico, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido sulfúrico, así como trifluoruro de boro, y catalizadores alcalinos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio y metóxido de sodio. Entre ellos, se emplean preferentemente los catalizadores ácidos. La cantidad de catalizador adecuada es de 0,0001-10 partes en peso en 100 partes en peso del EVOH (A). La temperatura de reacción se encuentra apropiadamente en el rango de temperatura ambiente hasta 150°C.
- 30 En el método de producción según el cual el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se someten a reacción conjuntamente en una extrusora, no existen limitaciones particulares en cuanto a la extrusora que se debe utilizar, pero es preferible someter a reacción el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) a una temperatura de aproximadamente 180°C-300°C mediante el uso de una extrusora de un solo tornillo, 35 extrusora de doble tornillo o extrusora de múltiples tornillos, con dos tornillos o más. Tal como se describe más abajo, durante la reacción en una extrusora, es preferible emplear una temperatura de fusión relativamente baja en el caso de que haya un catalizador (D) presente. Por otra parte, cuando no se emplea ningún catalizador (D), la temperatura conveniente es de aproximadamente 200°C-300°C.
- 40 Cuando se utiliza una extrusora de doble tornillo o una extrusora de múltiples tornillos, con dos tornillos o más, la modificación de la estructura del tornillo incrementa fácilmente la presión en la sección de la reacción y posibilita la realización de una reacción eficaz entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B). En caso de utilizar una extrusora de un solo tornillo, es posible aumentar la presión en la sección de reacción conectando dos o más extrusoras y colocando una válvula en el paso de la resina entre las extrusoras.
- 45 Alternativamente, la producción se puede llevar a cabo conectando dos o más extrusoras de doble tornillo o extrusoras de múltiples tornillos con dos o más tornillos.
- 50 Comparando el método de producción mediante una reacción en solución con la que utiliza una reacción en una extrusora, el método que emplea una reacción en solución requiere un disolvente para disolver el EVOH (A) y exige también la recuperación y eliminación del disolvente después de la reacción. Por tanto, dicho método conlleva un proceso complicado. Con el fin de mejorar la reactividad entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B), es conveniente mantener el sistema de reacción en condiciones de calor y/o presión. En comparación con la reacción en solución, en la reacción dentro de una extrusora es fácil mantener las condiciones de calor y/o presión del sistema de reacción. Desde este punto de vista, la reacción en una extrusora posee grandes ventajas.
- 55 Además, cuando se lleva a cabo la reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) mediante una reacción en solución, no es forzosamente fácil controlar la reacción y, por tanto, la reacción puede continuar de forma excesiva. En otras palabras, aunque se obtenga el EVOH modificado (C) con la unidad estructural (I) como consecuencia de la reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi

monofuncional (B), se puede obtener un producto con una unidad estructural distinta de la especificada en la presente invención debido a otra reacción de un grupo hidroxilo contenido en la unidad estructural (I) con un compuesto epoxi monofuncional (B). De forma específica, cuando el compuesto epoxi monofuncional (B) es óxido de etileno, la continuación excesiva de la reacción mencionada más arriba resultará en la formación de un EVOH con la unidad estructural (II) que se muestra a continuación:



donde n es un número natural de 1 o más.

Los presentes inventores estudiaron y aclararon que un incremento en la proporción de la unidad estructural (II) contenida mencionada más arriba, unidad que es diferente de la unidad estructural (I) especificada en la presente invención, resulta en la reducción de las propiedades de barrera al gas del EVOH modificado (C) a obtener. Además, descubrieron que la aparición de dicha reacción secundaria se podría limitar cuando la reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se lleva a cabo efectivamente en una extrusora. Desde este punto de vista, es preferente el método en el que el EVOH modificado (C) se obtiene mediante la reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) en una extrusora.

Además, en el método que utiliza una reacción en solución, el calentamiento del sistema de reacción puede provocar la vaporización del compuesto epoxi monofuncional (B) al exterior del sistema, ya que el compuesto epoxi monofuncional (B) de peso molecular no superior a 500 empleado en la presente invención no siempre tiene un alto punto de ebullición. Sin embargo, es posible inhibir la vaporización del compuesto epoxi monofuncional (B) al exterior del sistema mediante la reacción del EVOH (A) con el compuesto epoxi monofuncional (B) en una extrusora. En particular, cuando se alimenta el compuesto epoxi monofuncional (B) bajo presión durante su adición a la extrusora, es posible aumentar la reactividad entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) y, al mismo tiempo, inhibir notablemente la vaporización del compuesto epoxi monofuncional (B) al exterior del sistema.

El método de mezclar el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) durante la reacción en una extrusora no está particularmente limitado. Los ejemplos preferentes incluyen un método en el que el compuesto epoxi monofuncional (B) se pulveriza en el EVOH (A) antes de que se alimente a la extrusora y un método en el que el EVOH (A) se alimenta a la extrusora y se pone en contacto con el compuesto epoxi monofuncional (B) en la extrusora. Entre ellos, es preferente el método en el que el EVOH (A) se alimenta a una extrusora y se pone en contacto después con el compuesto epoxi monofuncional (B) dentro de la extrusora desde el punto de vista de que se puede inhibir la vaporización del compuesto epoxi monofuncional (B) al exterior del sistema. Además, la posición en la que se añade el compuesto epoxi monofuncional (B) a la extrusora es opcional. Sin embargo, desde el punto de vista de la reactividad entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi (B), es conveniente añadir el compuesto epoxi monofuncional (B) al EVOH (A) fundido.

Un método de producción que consiste en utilizar una reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) dentro de una extrusora, el cual es recomendado por el presente inventor, comprende (1) un paso de fusión del EVOH (A), (2) un paso de adición del compuesto epoxi monofuncional (B) y (3) un paso de eliminación del compuesto epoxi monofuncional no reaccionado mediante ventilación o similar. Desde el punto de vista de una reacción suave, preferentemente se elimina la humedad y el oxígeno del sistema. Con este propósito, se pueden eliminar la humedad y el oxígeno mediante ventilación o similar antes de añadir el compuesto epoxi monofuncional (B) a la extrusora.

Además, en el paso de adición del compuesto epoxi monofuncional (B), preferentemente se suministra el compuesto epoxi monofuncional (B) bajo presión tal como se ha descrito anteriormente. En ese momento, si la presión no es lo suficientemente alta, la reactividad puede disminuir y surgirán problemas tales como una variación en la velocidad de descarga. La presión necesaria varía ampliamente, dependiendo del punto de ebullición del compuesto epoxi monofuncional (B) y de la temperatura de extrusión, pero habitualmente se encuentra preferentemente en el rango de 0,5-30 MPa y especialmente en el rango de 1-20 MPa.

En el método de producción de la presente invención, preferentemente se amasa por fusión el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) en una extrusora en presencia de un catalizador (D) que contiene un ión de un metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica. El hecho de que el catalizador (D) que contiene un ión de un metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica esté presente posibilita la reacción del EVOH (A) con el compuesto epoxi monofuncional (B) eficazmente, aun cuando el amasado por fusión se lleve a cabo a una temperatura más baja. En otras palabras, es posible obtener fácilmente un EVOH altamente modificado (C) por medio de un amasado por fusión a una temperatura relativamente baja. El EVOH es una resina cuya estabilidad de fusión a altas temperaturas no es muy buena. Por tanto, desde el punto de vista de prevenir la degradación de la resina, es conveniente que el amasado por fusión se pueda llevar a cabo a dichas bajas temperaturas. Cuando el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se someten a reacción juntos sin utilizar el catalizador (D), el EVOH modificado (C) resultante tiende a tener una MFR inferior a la del EVOH (A) de partida. Sin embargo, cuando se utiliza el catalizador (D), la MFR apenas cambia.

El catalizador (D) utilizado en la presente invención contiene un ión de un metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica. Lo más importante para el ión metálico utilizado para el catalizador (D) consiste en tener una acidez de Lewis moderada. Desde este punto de vista, se utilizan iones de metales que pertenecen al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica. Entre ellos, son preferentes los iones metálicos que pertenecen al Grupo 3 ó 12 de la Tabla Periódica debido a su moderada acidez de Lewis; son especialmente preferentes los iones zinc, ytrio y gadolinio. Es particularmente adecuado un catalizador (D) que contiene un ión zinc, ya que posee una actividad catalítica extremadamente alta y se obtendría un EVOH modificado (C) superior en termoestabilidad.

El ión de metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica se añade preferentemente en una cantidad de 0,1-20 $\mu\text{mol/g}$, en términos de número de moles de ión metálico con respecto al peso del EVOH (A). Cuando se añade demasiado ión, el EVOH puede coagularse durante su amasado por fusión. Por tanto, en particular, la cantidad de ión no es superior a 10 $\mu\text{mol/g}$. Por otra parte, cuando se añade una cantidad demasiado pequeña de ión, se puede obtener un efecto no satisfactorio en la adición del catalizador (D). Por tanto, preferentemente la cantidad de ión no es inferior a 0,5 $\mu\text{mol/g}$. Se debe observar que la cantidad apropiada de ión de metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica puede variar dependiendo del tipo de metal a emplear y del tipo de anión descrito más adelante y, por tanto, debería ser ajustada adecuadamente considerando estos factores.

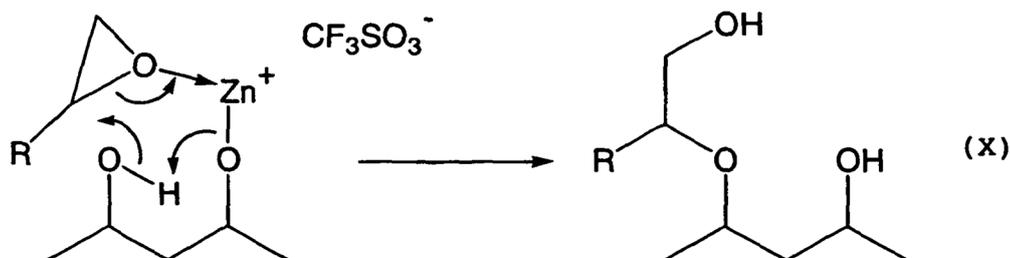
Las especies aniónicas del catalizador (D) que contiene un ión de un metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica no están particularmente limitadas, pero es conveniente que el catalizador contenga un anión monovalente cuyo ácido conjugado sea un ácido fuerte, tan fuerte como, o más fuerte que el ácido sulfúrico. Esto se debe a que un anión cuyo ácido conjugado es un ácido fuerte normalmente es difícil que reaccione con un compuesto epoxi monofuncional (B) debido a su baja nucleofilicidad, y el anión puede impedir la pérdida de actividad catalítica provocada por el consumo de especies aniónicas a través de una reacción nucleofílica. Además, esto se debe también a que cuando existe un anión como contraión, el catalizador (D) tiene una acidez de Lewis mejorada y, por tanto, su actividad catalítica mejora.

Ejemplos de aniones monovalentes cuyo ácido conjugado es un ácido fuerte, tan fuerte como o más fuerte que el ácido sulfúrico incluyen: iones sulfonato como ión metanosulfonato, ión etanosulfonato, ión trifluorometanosulfonato, ión bencenosulfonato e ión toluensulfonato; iones haluro como ión cloruro, ión bromuro e ión yoduro; ión perclorato; aniones con cuatro o más átomos de flúor tal como ión tetrafluoroborato (BF_4^-), ión hexafluorofosfato (PF_6^-), ión hexafluoroarseniato (AsF_6^-) e ión hexafluoroantimoniato; iones derivados de tetrafenilborato tal como ión tetraquis(pentafluorofenil)borato; e iones de derivados carborano como tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, ión bis(undecahidruro-7,8-dicarbaundecaborato)-cobalto (III), ión bis(undecahidruro-7,8-dicarbaundecaborato)-hierro (III).

Cuando se utiliza un catalizador (D) que incluye una especie aniónica tal como, por ejemplo, hexafluorofosfato o tetrafluoroborato de la especie aniónica mencionada anteriormente, la especie aniónica misma es termoestable y tiene una muy baja nucleofilicidad. Sin embargo, la especie aniónica puede reaccionar con un grupo hidroxilo en un EVOH para formar fluoruro de hidrógeno, lo que influye negativamente en la termoestabilidad de la resina. Además, los iones cobalto del derivado carborano o similares no reaccionan con EVOH y sus especies aniónicas mismas son termoestables. Sin embargo, son muy caros.

Es preferible un ión sulfonato como especie aniónica del catalizador (D) debido a que no reacciona con un EVOH, es termoestable como especie aniónica misma y también tiene un buen precio. Ejemplos de iones adecuados de ácido sulfónico incluyen: ión metanosulfonato, ión trifluorometanosulfonato, ión bencenosulfonato e ión toluensulfonato. El más apropiado es el ión trifluorometanosulfonato.

- 5 La siguiente fórmula (X) muestra un supuesto mecanismo de reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) cuando se utilizan un ión de zinc y un ión trifluorometanosulfonato como especie catiónica y especie aniónica, respectivamente, en el catalizador (D).



- 10 Brevemente, se supone que el átomo de oxígeno del grupo epoxi del compuesto epoxi monofuncional (B) se coordina con el ión zinc que se une al grupo hidroxilo del EVOH en forma de un alcóxido metálico y, a través de un estado de transición cíclico de 6 miembros, el anillo epoxi se abre. Debido a que el ácido conjugado de un ión trifluorometanosulfonato, que es el contraión de un ión zinc en el estado de transición, es un ácido fuerte, la acidez de Lewis del ión zinc aumenta y la actividad catalítica mejora. Por otra parte, debido a que el ión trifluorometanosulfonato mismo, que está presente como contraión, no reacciona nunca con un grupo hidroxilo del EVOH o con un grupo epoxi del compuesto epoxi monofuncional (B), es termoestable. Por tanto, la reacción de apertura de anillo continúa suavemente sin provocar ninguna reacción secundaria.

- 20 Tal como se ha descrito anteriormente, es preferible que el catalizador (D) utilizado en la presente invención contenga un anión monovalente cuyo ácido conjugado sea un ácido fuerte, tan fuerte como o más fuerte que el ácido sulfúrico, pero no es necesario que todas las especies aniónicas en el catalizador (D) sean las mismas especies aniónicas. Así, es conveniente que el catalizador (D) contenga también un anión cuyo ácido conjugado sea un ácido débil. Si el mecanismo de reacción representado por la fórmula (X) fuera real, cuando el EVOH reacciona con un catalizador (D) para formar un alcóxido metálico, uno de los aniones se libera como ácido conjugado en el sistema. Si se trata de un ácido fuerte, puede reaccionar con un compuesto epoxi monofuncional (B) y al mismo tiempo puede influir negativamente en la estabilidad de fusión del EVOH.

- 25 Ejemplos de aniones cuyo ión conjugado es un ácido débil incluyen aniones alquilo, arilo, alcóxido, ariloxi, carboxilato y acetilacetato y sus derivados. De ellos, se emplean adecuadamente alcóxido, carboxilato y acetilacetato y sus derivados.

- 30 Es conveniente que el número de moles de anión cuyo ácido conjugado es tan fuerte como o más fuerte que el ácido sulfúrico sea 0,2-1,5 veces el número de moles de iones metálicos en el catalizador (D). Cuando la relación molar mencionada anteriormente es inferior a 0,2 veces, la actividad catalítica puede resultar insuficiente. En particular, la relación molar no es inferior a 0,3 veces y especialmente no inferior a 0,4 veces. Por otra parte, cuando la relación molar mencionada anteriormente sobrepasa 1,5 veces, el EVOH puede coagularse. En particular, la relación molar es no superior a 1,2 veces. En concreto, la relación molar es 1 vez. Además, cuando el EVOH (A), que es una materia prima, contiene una sal de metal alcalino tal como acetato de sodio, el número de moles del anión cuyo ácido conjugado es tan fuerte como o más fuerte que el ácido sulfúrico puede aumentar debido a la cantidad que corresponde al anión neutralizado y ser consumido por la sal.

- 40 El método para preparar el catalizador (D) no está particularmente limitado, pero un ejemplo de un método preferente consiste en un método en el que un compuesto de un metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica se disuelve o dispersa en un disolvente y después se añade un ácido fuerte (por ejemplo ácido sulfónico) cuyo ácido conjugado es tan fuerte como o más fuerte que el ácido sulfúrico a la solución o suspensión resultante. Ejemplos de compuestos de metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica a de utilizar como materia prima incluyen metal alquilo, metal arilo, alcóxido metálico, arilóxido metálico, carboxilato metálico y acetilacetato metálico. Cuando el ácido fuerte se añade a la solución o suspensión del compuesto de un metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica, preferentemente el ácido fuerte se añade poco a poco. La solución así obtenida que contiene el catalizador (D) se puede introducir directamente en una extrusora.

- Como el disolvente en el que el compuesto de metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica se disuelve o dispersa, son preferibles los disolventes orgánicos, especialmente los disolventes etéreos. Esto es debido a que éstos difícilmente reaccionan, aún a una temperatura de extrusión, y, al mismo tiempo, tienen buena solubilidad para el compuesto de metal. Ejemplos de disolventes etéreos incluyen: dimetil éter, dietil éter, tetrahidrofurano, dioxano, 1,2-dimetoxietano, dietoxietano, dietilenglicol dimetil éter y trietilenglicol dimetil éter. Como disolvente a utilizar, se prefieren aquellos que son superiores en solubilidad para los compuestos de metal, que son de bajo punto de ebullición, y que se pueden eliminar casi totalmente por medio de una ventilación alimentada a una extrusora. Desde este punto de vista, son particularmente preferentes dietilenglicol dimetil éter, 1,2-dimetoxietano y tetrahidrofurano.
- 5
- 10 Además, en el método mencionado anteriormente para la preparación del catalizador (D), se puede utilizar un éster de un ácido fuerte (por ejemplo sulfonato) en lugar del ácido fuerte a añadir. El éster de ácido fuerte puede no provocar reacción alguna con el compuesto de metal a temperatura ambiente, ya que generalmente tiene una reactividad inferior a la del ácido fuerte mismo. Sin embargo, cuando se introduce en una extrusora de alta temperatura que se mantiene aproximadamente a 200°C, se puede formar un catalizador (D) activo en la extrusora.
- 15
- Como método para preparar el catalizador (D) se puede adoptar el método alternativo descrito más abajo. En primer lugar, se mezcla un compuesto soluble en agua de un metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica y un ácido fuerte (por ejemplo ácido sulfónico) cuyo ácido conjugado es tan fuerte como o más fuerte que el ácido sulfúrico en una solución acuosa para formar una solución acuosa del catalizador. En ese momento, la solución acuosa puede contener una cantidad apropiada de alcohol. El EVOH (A) que contiene el catalizador (D) se puede obtener poniendo la solución acuosa del catalizador resultante en contacto con el EVOH (A) y después secar. Específicamente, un método preferente es aquel donde gránulos de EVOH (A), especialmente gránulos porosos, hidratados se sumergen en la solución acuosa del catalizador. En este caso, los gránulos secos así obtenidos se pueden introducir en una extrusora.
- 20
- 25 Cuando se utiliza un catalizador (D), es preferible fijar la temperatura en la extrusora a 180-250°C. En este caso, el catalizador (D) está presente durante la reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B). Por tanto, se puede dejar que la reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) continúe eficazmente, aún si se lleva a cabo el amasado por fusión a una temperatura relativamente baja. Cuando la temperatura sobrepasa los 250°C, el EVOH puede deteriorarse; en particular la temperatura no es superior a 240°C. Por otra parte, cuando la temperatura es inferior a 180°C, la reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) puede no continuar suficientemente; en especial la temperatura no es inferior a 190°C.
- 30
- El método para que el catalizador (D) esté presente cuando se somete a reacción el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) juntos no está particularmente limitado. Un método preferente consiste en un método donde se prepara una solución del catalizador (D) y después se añade la solución a una extrusora. El método para preparar la solución del catalizador (D) es el mismo que el que se menciona anteriormente. De acuerdo con este método, se puede conseguir una productividad superior que la que se obtiene por medio del método alternativo descrito más adelante. Además, debido a que el catalizador (D) se puede suministrar en continuo, es posible estabilizar la calidad de los productos. La posición en la que se introduce la solución del catalizador (D) en la extrusora no está particularmente limitada. Sin embargo, es preferible añadir la solución en una posición en la que el EVOH (A) se encuentra en un estado completamente fundido, ya que la solución se puede mezclar uniformemente. En particular, es conveniente añadir la solución en la posición o aproximadamente en la posición en la que se añade el compuesto epoxi monofuncional (B). Esto se debe a que, cuando el catalizador (D) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se añaden casi simultáneamente, la degradación del EVOH (A) que resulta de la influencia del catalizador (D), que es un ácido de Lewis, se puede mantener al mínimo y se puede asegurar un tiempo de reacción suficiente. Por tanto, la forma más adecuada consiste en preparar de antemano un líquido mixto de una solución del catalizador (D) y el compuesto epoxi monofuncional (B), seguido de su adición en una sola posición a una extrusora.
- 35
- 40
- 45
- 50 Un método alternativo para que el catalizador (D) esté presente durante el amasado por fusión puede ser aquel donde los gránulos hidratados de EVOH (A) se sumergen en una solución del catalizador (D) y después se secan. Lo que se ha descrito anteriormente sobre el método alternativo para la preparación del catalizador (D) es también aplicable a este método. En este caso, los gránulos secos resultantes deben ser introducidos en la extrusora desde una tolva. Sin embargo, el problema es que se procesa un catalizador caro como líquido residual y esto puede causar un aumento del coste. Otro método alternativo consiste en un método que comprende la impregnación de los gránulos secos con un catalizador en estado líquido o mezclar los gránulos secos con un catalizador en estado sólido y después, según se requiera, secado de los gránulos. Un problema con este método es que el incremento del número de pasos puede resultar en un aumento del coste. Además, no es forzosamente fácil mezclar el catalizador uniformemente. En cualquiera de los métodos alternativos anteriores, el EVOH (A) se puede deteriorar durante el amasado por fusión en condiciones en las
- 55
- 60

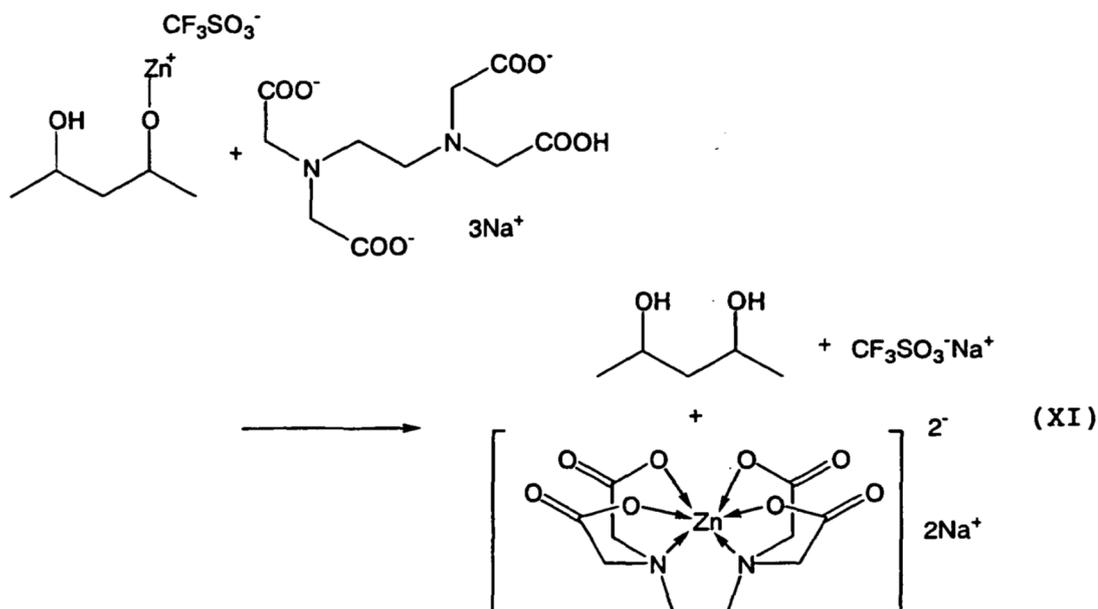
que no se encuentra el compuesto epoxi monofuncional (B) y sólo está el catalizador (D), que es un ácido de Lewis.

5 Tal como se ha descrito anteriormente, es conveniente amasar por fusión el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) juntos en presencia del catalizador (D) en una extrusora. Resulta más conveniente añadir un desactivador (E) del catalizador después del amasado por fusión y luego llevar a cabo un amasado por fusión adicional. Cuando no se desactiva el catalizador (D), la termoestabilidad del EVOH modificado (C) a obtener puede ser escasa y pueden surgir algunos problemas en su uso, dependiendo de la aplicación.

10 El desactivador de catalizador (E) a utilizar puede ser cualquiera que sea capaz de reducir la actividad del catalizador (D) como ácido de Lewis y su tipo no está particularmente limitado. Se emplean adecuadamente sales de metales alcalinos. Para desactivar un catalizador (D) que contiene un anión monovalente cuyo ácido conjugado es un ácido fuerte tan fuerte como o más fuerte que el ácido sulfúrico es necesario utilizar una sal de metal alcalino que contenga un anión de ácido que sea más débil que el ácido conjugado del anión monovalente. Esto se debe a que, al hacerlo, el contraión del ión de metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica que constituye el catalizador (D) es sustituido por un ión de un ácido más débil, lo que resulta en la reducción de la acidez de Lewis del catalizador (D). La especie catiónica de la sal de metal alcalino a utilizar para el desactivador del catalizador (E) no está particularmente limitada y ejemplos adecuados de la misma incluyen sales de sodio, sales de potasio y sales de litio. La especie aniónica tampoco está particularmente limitada y ejemplos apropiados de la misma incluyen carboxilatos, fosfatos y fosfonatos.

20 Cuando se utiliza una sal como acetato de sodio o hidrogenofosfato de dipotasio como desactivador del catalizador (E), la termoestabilidad mejora considerablemente, pero puede ser insuficiente, dependiendo de la aplicación. Es probable que se deba a que el ión del metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica siga teniendo alguna actividad como ácido de Lewis y, por tanto, pueda servir de catalizador con respecto a la descomposición y gelificación del EVOH modificado (C). Como método para superar además este problema, es conveniente añadir un agente quelante que se coordine fuertemente con el ión de metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica. Dicho agente quelante puede coordinarse fuertemente con el ión metálico y, como consecuencia, puede eliminar la acidez de Lewis del ión casi por completo, proporcionando un EVOH modificado (C) superior en termoestabilidad. Además, cuando el agente quelante es una sal de metal alcalino, puede neutralizar un ácido fuerte que es un ácido conjugado de un anión contenido en el catalizador (D) tal como se ha descrito anteriormente.

30 Ejemplos de agentes quelantes adecuados a utilizar como desactivadores de catalizador (E) incluyen: hidroxicarboxilatos, aminocarboxilatos y aminofosfonatos. Ejemplos específicos de hidroxicarboxilatos incluyen citrato disódico, tartrato disódico y malato disódico. Ejemplos de aminocarboxilatos incluyen nitrilotriacetato trisódico, etilendiaminatetraacetato disódico, etilendiaminatetraacetato trisódico, etilendiaminatetraacetato tripotásico, dietilentriaminapentaacetato trisódico, 1,2-ciclohexanodiaminatetraacetato trisódico, etilendiaminadiacetato monosódico, N-(hidroxietil)iminodiacetato monosódico. Ejemplos de aminofosfonatos incluyen nitrilotrismetilfosfonato hexasódico y etilendiaminatetra(metilenfosfonato) octasódico. Son particularmente adecuados los ácidos poliaminopolicarboxílicos y las sales de metal alcalino del ácido etilendiaminatetraacético son las más apropiadas en cuanto a rendimiento y coste. Un supuesto mecanismo de reacción en el caso de utilizar etilendiaminatetraacetato trisódico se muestra en la siguiente fórmula (XI).



La cantidad de desactivador de catalizador (E) que ha de añadirse no está particularmente limitada y se puede ajustar adecuadamente dependiendo del tipo de ión metálico contenido en el catalizador (D) y del número de sitios de coordinación del agente quelante. Es conveniente fijar la cantidad para que la relación (E/D) entre el número de moles del desactivador de catalizador (E) y el número de moles del ión metálico contenido en el catalizador (D) sea de 0,2-10. Cuando la relación (E/D) es inferior a 0,2, el catalizador (D) puede no estar desactivado suficientemente; la relación preferentemente es no inferior a 0,5, especialmente no inferior a 1. Por otra parte, cuando la relación (E/D) sobrepasa 10, el EVOH modificado (C) resultante puede colorearse y el coste de producción puede aumentar; preferentemente, la relación es no superior a 5, especialmente no superior a 3.

El método para introducir el desactivador de catalizador (E) en la extrusora no está particularmente limitado pero, con el fin de dispersarlo uniformemente, es preferible introducir el desactivador de catalizador (E) en forma de una solución del mismo en un EVOH modificado (C) en un estado fundido. Teniendo en cuenta la solubilidad del desactivador de catalizador (E), su influencia en el ambiente circundante, etc., es preferible añadirlo en forma de solución acuosa.

La posición en la que el desactivador de catalizador (E) se añade a la extrusora puede ser cualquier posición en la que el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) hayan sido amasados por fusión en presencia del catalizador (D). Sin embargo, es preferible añadir el desactivador del catalizador (E) después del amasado por fusión del copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) y del compuesto epoxi monofuncional (B) en presencia del catalizador (D) y después eliminar el compuesto epoxi monofuncional (B) no reaccionado. Esto se debe a que, en caso de añadir el desactivador de catalizador (E) en forma de solución acuosa tal como se ha descrito anteriormente, la adición del desactivador de catalizador (E) antes de la eliminación del compuesto epoxi monofuncional (B) no reaccionado resultará en la incorporación de agua en el compuesto epoxi monofuncional (B) que se elimina por ventilación o similar y se utiliza después de la recuperación, provocando que las operaciones de separación exijan mucho trabajo. Además, también es preferible eliminar el agua por venteo o similar después de la adición de la solución acuosa del desactivador de catalizador (E).

En el método de producción de la presente invención, un ejemplo de proceso de producción adecuado utilizando un desactivador de catalizador (E) es un proceso que comprende los pasos de:

- (1) fundir el EVOH (A);
- (2) añadir una mezcla de un compuesto epoxi monofuncional (B) y un catalizador (D);
- (3) eliminar el compuesto epoxi monofuncional (B) no reaccionado;
- (4) añadir una solución acuosa de un desactivador de catalizador (E); y
- (5) eliminar el agua a presión reducida.

Preferentemente el EVOH modificado (C) de la presente invención contiene 0,1-20 $\mu\text{mol/g}$ de un ión de metal que pertenece a cualquiera de los Grupos 3-12 de la Tabla Periódica. El ión metálico es un ión que puede estar incluido como residuo del catalizador que se forma cuando se utiliza un catalizador (D) en el método de producción mencionado más arriba. Los tipos de iones metálicos preferentes son los mismos que los mencionados en la descripción anteriormente realizada para el catalizador (D). El contenido en ión es preferentemente no inferior a 0,5 $\mu\text{mol/g}$ y especialmente no superior a 10 $\mu\text{mol/g}$.

Además, el EVOH modificado (C) de la presente invención contiene preferentemente un ión de ácido sulfónico. El ión de ácido sulfónico es un ión que puede estar incluido como residuo del catalizador que se forma cuando se utiliza un catalizador (D) en el método de producción mencionado anteriormente. Los tipos de iones de ácido sulfónico preferentes son los mismos que los que se describen en la descripción realizada anteriormente para el catalizador (D). El contenido en ión de ácido sulfónico es preferentemente de 0,1-20 $\mu\text{mol/g}$ y particularmente no inferior a 0,5 $\mu\text{mol/g}$ y, además, especialmente no superior a 10 $\mu\text{mol/g}$.

Además, el contenido en ión de metal alcalino en el EVOH modificado (C) es preferentemente 1-50 veces (en relación molar) el contenido en ión de ácido sulfónico. El ión de metal alcalino es un ión que puede estar incluido como residuo formado cuando se utiliza el desactivador de catalizador (E) en el método de producción mencionado anteriormente y puede estar aparecer debido a la derivación del EVOH (A) de partida. Si el contenido en ión de metal alcalino es inferior a 1 vez el contenido en ión de ácido sulfónico, la desactivación del catalizador (D) no ha sido realizada suficientemente y, en este caso, puede surgir algún problema en la termoestabilidad del EVOH modificado (C). Por tanto, el contenido en ión de metal alcalino es particularmente de al menos 2 veces. Por otra parte, si el contenido en ión de metal alcalino sobrepasa 50 veces el contenido en ión de ácido sulfónico, el EVOH modificado (C) puede colorearse. Por tanto, el contenido en ión de metal alcalino es preferentemente 30 veces como máximo.

Al EVOH modificado (C) de la presente invención se puede añadir al menos una sustancia, seleccionada de entre el grupo consistente en sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, ácidos carboxílicos y compuestos de ácido fosfórico, después de la formación del EVOH modificado (C) por medio de la reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi (B). En general, con el propósito de mejorar diversas propiedades del EVOH, por ejemplo, mejoras en la adhesividad y el control de la coloración, a menudo se añade al EVOH, según se necesite, al menos una sustancia seleccionada de entre el grupo consistente en sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, ácidos carboxílicos y compuestos de ácido fosfórico. Sin embargo, tal como se describe anteriormente, la adición de varios de los compuestos mencionados más arriba puede provocar coloración, reducción en la viscosidad y similares durante la reacción entre el EVOH (A) y los compuestos epoxi (B) en una extrusora. Por tanto, preferentemente se añade al menos una sustancia seleccionada de entre el grupo consistente en de sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, ácidos carboxílicos y compuestos de ácido fosfórico a un EVOH modificado (C) que resulta de una reacción entre un EVOH (A) y un compuesto epoxi (B) seguido de la eliminación del compuesto epoxi residual (B) mediante ventilación. Cuando se adopta este método de adición, el EVOH modificado (C) de la presente invención se obtiene sin que surjan problemas tales como coloración y reducción de la viscosidad.

El EVOH (C) modificado así obtenido preferentemente tiene un punto de fusión de 160°C o inferior. Esto puede minimizar las diferencias entre los puntos de fusión del EVOH (C) modificado y las resinas que tienen menores puntos de fusión, tales como la resina de poliolefina (G) y puede disminuir la temperatura de moldeo empleada cuando la composición de resina se moldea. Preferentemente, el punto de fusión del EVOH (C) modificado es 150°C o inferior, en especial de 140°C o inferior.

La composición de resina de la presente invención es una composición de resina que comprende del 1 al 99% en peso del EVOH modificado (C) y del 1 al 99% en peso de una resina termoplástica (T1) diferente a (C).

La resina termoplástica (T1) que se incorpora al EVOH modificado (C) no está particularmente limitada. Ejemplos de la misma incluyen un EVOH sin la arriba citada unidad estructural (I), una poliolefina, poliamida, poliéster, poliestireno, cloruro de polivinilo, éster poli(met)acrílico, cloruro de polivinilideno, poliactal, policarbonato, acetato de polivinilo, poliuretano y poliacrilonitrilo. También pueden emplearse diversos tipos de copolímeros. Específicamente, pueden emplearse diversos tipos de resinas termoplásticas que se mencionan como ejemplos para las resinas termoplásticas (T2), que se describen posteriormente, a ser laminadas en la composición de resina de la presente invención.

La resina termoplástica (T1) tiene una tasa de transmisión de oxígeno medida a 20°C y un RH 65% no superior a 1.000 $\text{cc}\cdot 20\ \mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ o inferior. Esto significa que el volumen de oxígeno que pasa en un día a través de una película de 20 μm de espesor con un área de 1 m^2 bajo condiciones donde hay una diferencia de presión de 1 atm es de 1.000 ml o menos, medida a 20°C y un RH 65%. La incorporación de un EVOH modificado (C) puede mejorar el procesado secundario, la resistencia a la fatiga y la adhesión inter-capa de la resina termoplástica (T1), que inherentemente tiene buenas propiedades barrera. Ejemplos de la resina termoplástica (T1) con una tasa de transmisión de oxígeno medida a 20°C y un RH 65% no superior a 1.000

cc·20 $\mu\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ o inferior incluyen un EVOH sin la unidad estructural (I), poliamida, poliéster, poliestireno, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno y poliacrilonitrilo. Preferentemente, la tasa de transmisión de oxígeno no es superior a 100 cc·20 $\mu\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ y en particular no superior a 10 cc·20 $\mu\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$.

- 5 En particular, es preferente como resina termoplástica (T1) un EVOH (F) con un contenido en etileno de un 5-55 mol% y libre de la unidad estructural (I). Esto es debido a que mejora enormemente el procesado secundario, la resistencia a la fatiga, la extensibilidad y la adhesión inter-capa sin deteriorar seriamente las propiedades barrera o la transparencia inherentes al EVOH (F). Aunque como EVOH (F) pueden emplearse las mismas resinas que las citadas para el EVOH (A), utilizadas como material de partida para el EVOH (C) modificado, éstas se seleccionan adecuadamente dependiendo de la composición del EVOH (C) incorporado y de la aplicación de la composición resultante.

- 15 Por ejemplo, desde el punto de la estabilidad térmica, el contenido en etileno del EVOH (F) preferente es no inferior al 20 mol%, en especial no inferior al 25 mol%, y en particular no inferior al 27 mol%. Desde el punto de vista de las propiedades barrera al gas, el contenido en etileno del EVOH (F) preferente es no inferior al 50 mol%, en especial no inferior al 45 mol% y en particular no inferior al 38 mol%. Preferentemente, el grado de saponificación del EVOH (F) es del 99% o superior, en especial del 99,5% o superior.

- 20 La combinación de los contenidos en etileno del EVOH (C) modificado y del EVOH (F) se ajusta de acuerdo con la aplicación y propósito de la composición de resina. Por ejemplo, la diferencia entre el contenido en etileno del EVOH (C) modificado y el del EVOH (F) preferentemente es del 2 al 30 mol%. Especialmente, la diferencia es del 5 mol% o superior, pero no más del 20 mol%.

- 25 En caso de que exista una diferencia entre los contenidos en etileno del EVOH (C) modificado y del EVOH (F), siendo el contenido en etileno del EVOH (C) modificado mayor que el del EVOH (F), el EVOH (C) modificado, que es excelente en flexibilidad, se puede incorporar al EVOH (F), que tiene buenas propiedades barrera frente al gas, manteniéndose las características del EVOH (F). Como resultado, se puede proporcionar una composición de resina que es excelente en cuanto a su procesado secundario, por ejemplo su termoconformabilidad y estiramiento, o en cuanto a su flexibilidad o su resistencia a la flexión, así como en cuanto a sus propiedades barrera al gas. Esta realización es una de las más útiles. A la inversa, en algunos casos es preferible que el contenido en etileno del EVOH (C) modificado sea inferior al del EVOH (F). En estos casos, se pueden conseguir ventajas cuando el moldeado se va a realizar a bajas temperaturas, ya que los puntos de fusión de ambas resinas están cercanos.

- 30 Por otra parte, en algunos casos, en algunos casos es preferible que la diferencia entre el contenido en etileno del EVOH (C) modificado y el del EVOH (F) sea pequeña. En estos casos, preferentemente la diferencia no es superior al 2 mol%. Es preferible emplear un EVOH (C) modificado y un EVOH (F) que tienen prácticamente el mismo contenido en óxido de etileno. Cuando se considera una diferencia pequeña para los contenidos en etileno del EVOH (C) modificado y del EVOH (F), es posible obtener una composición de resina con excelente en cuanto a sus propiedades barrera al gas y transparencia, a la vez que se mejora su flexibilidad, su procesado secundario, su resistencia a la fatiga o la adhesión entre capas.

- 35 La composición de resina que comprende el EVOH (C) modificado y el EVOH (F) incluye del 1 al 99% en peso del EVOH (C) modificado y del 1 al 99% en peso del EVOH (F). Es preferente que la composición de resina comprenda del 1 al 50% en peso del EVOH (C) modificado y del 50 al 99% en peso del EVOH (F). En otras palabras, es preferible que el EVOH (F) no modificado sea un ingrediente principal y el EVOH (C) modificado sea un ingrediente menor. Esto puede impartir flexibilidad y facilidad de procesado secundario a la composición de resina sin provocar un serio deterioro a las propiedades como barrera frente al gas inherentes al EVOH (F). Además, esto constituye un beneficio económico, ya que el EVOH (C) modificado implica un mayor coste de producción que el EVOH (F) no modificado. Con especial preferencia, el contenido de EVOH (C) modificado no es inferior al 5% en peso, en particular no inferior al 10% en peso. En este caso, el contenido de EVOH (F) es preferentemente no superior al 95% en peso, en especial no superior al 90% en peso. Por otra parte, el contenido de EVOH (C) modificado es muy preferentemente no superior al 40% en peso, y con total preferencia no superior al 30% en peso. En este caso, el contenido de EVOH (F) es preferentemente no inferior al 60% en peso, y en especial no inferior al 70% en peso.

- 40 Además, también es preferible emplear una poliolefina (G) como resina termoplástica (T1). La poliolefina (G) es muy útil debido a sus mejores propiedades mecánicas, a su mayor procesabilidad y a su bajo coste, pero tiene menor capacidad como barrera. La incorporación del EVOH (C) modificado a la poliolefina (G) puede mejorar las propiedades barrera de la poliolefina (G) sin provocar un daño serio a su resistencia al impacto, resistencia a la fatiga, procesado y similar.

- 55 La poliolefina (G) aquí empleada no está particularmente limitada. Específicamente, es posible emplear varios tipos de las poliolefinas que se proporcionan como ejemplos de las resinas termoplásticas (T2), que se describen posteriormente, y que se laminan con la composición de resina de la presente invención. Estas

poliolefinas (G) pueden emplearse individualmente o como una mezcla de dos o más. Entre ellas, preferentemente se emplea polipropileno, polietileno, copolímero de etileno-propileno y etileno-acetato de vinilo. En particular, se emplea polietileno y polipropileno.

5 La composición de resina que comprende el EVOH (C) modificado y la poliolefina (G) es una que comprende del 1 al 99% en peso del EVOH (C) modificado y del 1 al 99% en peso de la poliolefina (G). Es preferente que la composición de resina comprenda del 10 al 60% en peso del EVOH (C) modificado y del 40 al 90% en peso de poliolefina (G). En otras palabras, la composición de resina que contiene la poliolefina (G) en una cantidad no inferior a la mitad es preferente. Esto puede impartir propiedades como barrera al gas a la
10 composición de resina sin dañar seriamente el desarrollo mecánico y la procesabilidad inherentes a la poliolefina (G). La incorporación de esta proporción constituye una ventaja económica, ya que el EVOH (C) modificado implica un mayor coste de producción que la poliolefina (G). Con especial preferencia, el contenido del EVOH (C) modificado no es superior al 20% en peso. En este caso, el contenido de la poliolefina (G) no es superior al 80% en peso. Por otra parte, el contenido de EVOH (C) modificado especialmente preferente no es superior al 50% en peso. En este caso, preferentemente el contenido de
15 poliolefina (G) ni supera el 50% en peso.

Además, también es preferente emplear un compatibilizador (H) como resina termoplástica (T1). En esta ocasión, están contenidos simultáneamente una resina termoplástica diferente al EVOH (C) modificado y el compatibilizador (H), mejorando el compatibilizador (H) la compatibilidad de la resina termoplástica con el EVOH (C) modificado. La resina termoplástica cuya compatibilidad con el EVOH (C) se mejora gracias al
20 compatibilizador (H) no está particularmente limitada, aunque son preferentes la poliolefina (G), poliestireno y similares. En un caso especialmente preferente, la resina de compatibilidad mejorada es una poliolefina (G). En otras palabras, es preferente una composición de resina en la que una resina termoplástica (T1) comprende la poliolefina (G) y el compatibilizador (H).

Ejemplos de compatibilizadores (H) a utilizar preferentemente incluyen poliolefina, poliestireno, polímeros dieno o copolímeros de los mismos con un grupo carboxilo (incluyendo grupos anhídrido), un sustituyente que contiene boro, un grupo epoxi, un grupo amino y similares. Entre éstos, son preferentes aquellos tienen un grupo carboxilo o un sustituyente que contiene boro, ejemplos de los cuales incluyen los que resultan de la modificación con anhídrido maleico, los que resultan de la copolimerización con ácido (met)acrílico y los que resultan de introducir un grupo ácido bórico (éster). La poliolefina preferente es un polímero base en el cual
25 se introducen estos sustituyentes. Son particularmente preferentes polietileno y polipropileno. Además, son también ejemplos de polímeros base preferentes copolímeros en bloque de estireno y dieno o productos hidrogenados de los mismos. Ejemplos específicos incluyen poliolefina modificada con ácido carboxílico y poliolefina modificada con ácido bórico.

30 La cantidad de compatibilizador (H) incorporada preferentemente es del 1 al 20% en peso, en especial del 20% en peso pero no más del 10% en peso.

El uso de dos o más tipos de resinas que son preferente como resina termoplástica (T1) a veces puede resultar en un efecto sinérgico. Por ejemplo, una composición de resina que comprende el EVOH (C) modificado, el EVOH (F) y la poliolefina (G) tiene características similares a aquellas de la composición de resina anteriormente mencionada que comprende el EVOH (C) modificado y la poliolefina (G), pero tiene la
40 ventaja de que su coste de producción es menor. También es preferible incorporar el compatibilizador (H) además de las tres resinas anteriores.

Se pueden incorporar varios aditivos a la composición de resina de la presente invención según se necesite. Ejemplos de dichos aditivos incluyen antioxidantes, plastificantes, estabilizadores térmicos, absorbentes ultravioleta, agentes antiestáticos, lubricantes, colorantes, cargas u otro compuesto de alto peso molecular. Éstos se pueden combinar, salvo que se vea adversamente afectado el efecto de la presente invención. Los
45 siguientes ejemplos son específicos de dichos aditivos.

Antioxidantes: 2,5-di-t-butilhidroquinona, 2,6-di-t-butil-p-cresol, 4,4'-tiobis-(6-t-butilfenol), 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-t-butilfenol), 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)-propionato de octadecilo, 4,4'-tiobis-(6-t-butilfenol), etc.

Absorbentes UV: acrilato de etilen-2-ciano-3,3'-difenilo, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-t-butil-5'-metilfenil)5-clorobenzotriazol, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, etc.

Plastificantes: ftalato de dimetilo, de dietilo, de dioctilo, cera, parafina líquida, fosfatos, etc.

Agentes antiestáticos: monoestearato de pentaeritrita, monopalmitato de sorbitano, poliolefinas sulfatadas, óxido de polietileno, carbowax, etc.

55 Lubricantes: etilen bisestearoamida, estearato de butilo, etc.

Colorantes: negro de carbón, ftalocianina, quinacridona, indolina, pigmentos azo, rojo óxido, etc.

Cargas: fibra de vidrio, asbesto, walastonita, silicato de calcio, etc.

5 Además, a la composición de resina de la presente invención se pueden añadir un, dos o más tipos de compuestos de hidrotalcita, estabilizadores térmicos del tipo fenol impedido, estabilizadores térmicos de tipo amina impedida, sales metálicas de ácidos grasos superiores (por ejemplo estearato de calcio y estearato de magnesio) hasta un punto tal que el efecto de la presente invención no se vea adversamente afectado (a saber, un 0,01-1% en peso) con el fin de mejorar la estabilidad de fusión o similar.

10 El método de mezcla del EVOH (C) modificado y la resina termoplástica (T1) con el fin de obtener la composición de resina termoplástica de la presente invención no está particularmente limitado. Por ejemplo, los pellets de resina se amasan en un mezclador Banbury, una extrusora de uno o dos tornillos o similar, se pelletizan y se someten entonces a moldeo en fusión. Para evitar el deterioro de la resina debido al procesado durante la operación de mezcla, es deseable extruir la resina a baja temperatura a la vez que se sella la tolva de alimentación con nitrógeno. Además, es preferible hacer que la dispersión de las resinas sea
15 fina y homogénea empleando una extrusora con una intensidad de mezclado alta, ya que se mejoran las propiedades barrera y la transparencia y se previene la formación de mezclas de geles o burbujas.

20 El mezclado es una operación importante en la presente invención, ya que cada ingrediente de la resina se dispersa bien en la composición de resina. Las máquinas de mezcla más adecuadas para obtener una composición de alta dispersión incluyen máquinas de mezcla en continuo, tales como mezcladores intensivos continuos y extrusoras-mezcladoras de dos tornillos (co- o contra-rotantes). Sin embargo, los mezcladores de tipo por lotes, tales como los mezcladores Banbury, mezcladores intensivos y de presión también son adecuados. También puede emplearse otro tipo de mezcladora en continuo, aquellas que utilizan un disco rotante con un mecanismo de molienda, tal como un molino de bolas, por ejemplo una mezcladora-extrusora KCK, de KCK Co. Ltd.. Las máquinas de mezcla habitualmente empleadas incluyen aquellas que comprende
25 una extrusora de husillo simple con una sección de amasado (por ejemplo Dulmage, CTM, etc.), o máquinas amasadoras simples, como las mezcladoras Brabender.

30 De entre ellas, las más adecuadas para el propósito de la presente invención son mezcladoras intensivas continuas. Modelos comerciales de éstas incluyen FCM, de Farrel Corp., CIM, de The Japan Steel Works, Ltd., y KCM, LCM y ACM, de Kobe Steel, Ltd. En la producción práctica, es preferible emplear un aparato donde se acople un tornillo extrusor bajo una máquina mezcladora, desarrollándose la mezcla y la pelletización por extrusión simultáneamente. Para el objetivo de mezcla de la presente invención, se emplea una extrusora-mezcladora de doble husillo que presenta un disco de amasado o un rotor para mezclar, por ejemplo TEX, de The Japan Steel Works, Ltd., ZSK de m Werner & Pfleiderer Co., TEM de Toshiba Machine Co. y PCM de Ikegai Ltd.

35 En el uso de estas máquinas de mezcla continuas, la forma de los rotores y discos juegan un papel importante. En particular, es importante el espacio entre la cámara de mezcla y el rotor o disco, espacio denominado "libre virutas"; tanto un espacio demasiado estrecho como uno demasiado ancho resulta en una composición de resina con una dispersión satisfactoria. El espacio libre óptimo oscila en el rango de 1 a 5 mm.

40 El rango de la velocidad de rotación del rotor de la mezcladora está entre 100 y 1.200 rpm, preferentemente entre 150 y 1.000 rpm, en especial entre 200 y 800 rpm. El diámetro interno (D) de la cámara de la mezcladora es de 30 mm o más, preferentemente está en el rango de 50 a 400 mm. La proporción entre la longitud (L) de la cámara de la mezcladora y el diámetro interno L/D es preferentemente de 4 a 30. Sólo puede emplearse una máquina mezcladora. Alternativamente, pueden emplearse dos o más mezcladoras
45 conectadas entre sí. Cuando mayor sea el tiempo de mezclado, mejor es el resultado. Sin embargo, para prevenir el deterioro de la resina o por motivos económicos, los rangos de tiempo de la mezcladora oscilan de 10 a 600 segundos, preferentemente de 15 a 200 segundos, es óptimo un rango de 15 a 150 segundos.

50 Preferentemente, la composición de resina de la presente invención tiene una velocidad de transmisión de oxígeno a 20°C y un 65% RH no superior a 100 cc·20µm/m²·día·atm. El límite superior de la velocidad de transmisión de oxígeno preferentemente no es superior a 50 cc·20µm/m²·día·atm, en especial no es superior a 20 cc·20µm/m²·día·atm y en particular no superior a 10 cc·20µm/m²·día·atm. La composición de resina de la presente invención se utiliza apropiadamente como material barrera y su uso como recipiente para envases de alimentos es particularmente adecuado, ya que es una resina que posee tal baja velocidad de transmisión de oxígeno.

55 Además, la composición de resina de la presente invención tiene preferentemente una velocidad de transmisión de gas dióxido de carbono a 20°C y 65% RH no superior a 500 cc·20µm/m²·día·atm. El límite superior de la velocidad de transmisión de gas dióxido de carbono preferentemente no es superior a 200

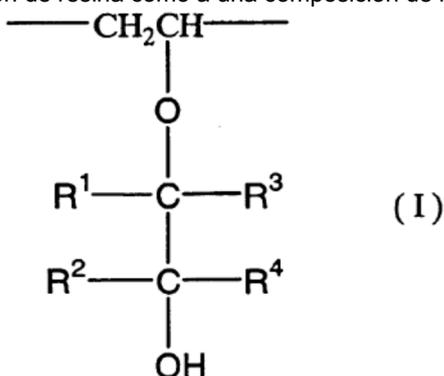
5 cc:20µm/m²·día·atm, en especial no superior a 100 cc ·20µm/m²·día·atm y en particular no superior a 50 cc·20µm/m²·día·atm. la composición de resina de la presente invención se utiliza adecuadamente como material barrera y su uso es particularmente apropiado como recipiente para envases de bebidas carbonatadas debido a que se trata de una resina que posee tal baja velocidad de transmisión de gas dióxido de carbono.

10 La composición de resina de la presente invención, en particular una composición de resina que contiene un EVOH modificado (C) y un EVOH no modificado (F), tiene preferentemente un módulo de Young en una medida elongación/resistencia a la tracción a 23°C y RH 50% no superior a 200 kgf/mm², en especial no superior a 180 kgf/mm². El uso de tal composición de resina genera artículos moldeados, flexibles que se obtienen a partir de láminas y películas. Además, este uso hace posible que los artículos se procesen bien secundariamente durante su estiramiento y termoconformado. Normalmente, el módulo de Young no es inferior a 50 kgf/mm².

15 Preferentemente, la composición de resina de la presente invención, en particular una composición de resina que contiene un EVOH modificado (C) y un EVOH no modificado (F), tiene, en una medida elongación/resistencia a la tracción a 23°C y 50% RH, una resistencia a la tracción en uso de 4,0-10,0 kgf/mm² y un alargamiento a la tracción antes de rotura del 200% o más, por lo que los artículos moldeados con ella, tales como láminas y películas, pueden presentar una buena capacidad de moldeo cuando se someten a estiramiento o termoconformación. Normalmente, el alargamiento a la tracción antes de rotura no es superior al 500%.

20 La composición de resina que comprende el EVOH modificado (C) y la resina termoplástica (T1) ya se ha descrito anteriormente. Posteriormente se describe una composición de resina obtenible mediante un tratamiento de reticulación dinámica, que es otra realización de la presente invención. La descripción hecha para la composición de resina ya descrita compuesta por el EVOH modificado (C) y la resina termoplástica (T1) se también aplica en este caso, salvo indicado de otra manera.

25 La composición de resina obtenible mediante un tratamiento de reticulación dinámica, que es otra realización de la presente invención, también se denomina composición polimérica termoplástica, ya que la composición tiene una termo-plasticidad gracias a las partículas reticuladas dispersas en la misma. En otras palabras, es una composición de resina obtenible mezclando 100 partes en peso de un EVOH modificado (C) que contiene un 0,3-40 mol% de la unidad estructural (1) siguiente, 5-900 partes en peso de un elastómero (J) con un grupo funcional capaz de reaccionar con el agente reticulante (K) siguiente y 0,05-30 partes en peso, con respecto a 100 a partes en peso del elastómero (J), de un agente reticulante (K), bajo condiciones de mezcla, y llevando a cabo un tratamiento de reticulación dinámica. En la siguiente descripción, a veces se hace referencia a esta composición de resina como a una composición de resina dinámicamente reticulada.



35 [En la fórmula, R¹, R², R³ y R⁴ denotan un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático de 1-10 átomos de carbono (por ejemplo alquilo y alquenoilo), un grupo hidrocarburo alicíclico de 3-10 átomos de carbono (por ejemplo cicloalquilo o cicloalquenoilo) o un grupo hidrocarburo aromático de 6-10 átomos de carbono (por ejemplo fenilo). R¹, R², R³ y R⁴ pueden ser el mismo grupo o ser diferentes. R³ y R⁴ se pueden combinar; a menos que R³ y R⁴ sean átomos de hidrógeno. R¹, R², R³ y R⁴ pueden tener otros grupos ya descritos, por ejemplo un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo o un átomo de halógeno.]

45 Prácticamente los mismos EVOH modificados que aquellos empleados en la composición de resina previamente descrita con una resina termoplástica (T1) están disponibles como EVOH modificados (C) utilizado en la composición de resina reticulada dinámicamente. Sin embargo, los EVOH modificados (C) difieren de aquellos previamente descritos para la composición de resina en el EVOH (A) utilizado como material de partida para los mismos. Así, las composiciones del EVOH modificado (C) preferente es también diferente debido a la diferencia del EVOH (A) como material de partida.

EVOH (A), que es un material de partida para el EVOH modificado (C) utilizado en la composición de resina reticulada dinámicamente es un copolímero que comprende principalmente unidades etileno (-CH₂-CH₂-) y unidades alcohol vinílico (-CH₂-CH(OH)-). Ejemplos de los mismos incluyen aquellos conocidos para su uso en aplicaciones de moldeo. Debe señalarse que el contenido en etileno en el EVOH (A) es preferentemente del 10 al 99 mol%, en especial del 20 al 75 mol%, con especial preferencia del 25 al 60 mol% y en particular del 25 al 50 mol% teniendo en cuenta los niveles asociados a las propiedades barrera frente al gas, los asociados a líquidos orgánicos y similares y el grado de procesabilidad durante el moldeo. Típicamente, como se describirá más adelante, el EVOH (A) es un producto saponificado de un copolímero de etileno-vinil éster de ácido graso. Cuando el EVOH (A) es un producto saponificado de un copolímero de etileno-vinil éster de ácido graso, el grado de saponificación de las unidades vinil éster de ácido graso preferentemente no es inferior al 50 mol%, en especial no menos del 90 mol%, con especial preferencia no inferior al 95 mol% y en particular no inferior al 98 mol% en referencia a las propiedades barrera frente al gas y la estabilidad térmica del EVOH (A) resultante. La velocidad de flujo de mezcla (medida bajo condiciones que incluyen una temperatura de 210°C y una carga de 2,16 kg por el método de ASTM D1238) del EVOH (A) es preferentemente de 0,1 a 100 g/10 minutos, en especial de 0,5 a 50 g/10 minutos, en particular de 1 a 20 g/10 minutos en relación al grado de procesabilidad durante el moldeo. La viscosidad límite del EVOH (A) es un disolvente mixto compuesto por un 85% en peso de fenol y un 15% en peso de agua, a una temperatura de 30°C, es preferentemente de 0,1 a 5 dl/g, en especial de 0,2 a 2 dl/g.

El EVOH (A) puede incluir, además de las unidades etileno y alcohol vinílico, otras unidades constitucionales si están presentes en pequeña cantidad (preferentemente hasta un 10 mol% con respecto a todas las unidades constitucionales). Ejemplos de "otras unidades constitucionales" incluyen unidades derivadas de α -olefinas como propileno, isobutileno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno; vinil ésteres de ácidos carboxílicos como acetato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo, pivalato de vinilo, valerato de vinilo, caprato de vinilo y benzoato de vinilo; ácidos carboxílicos insaturados y sus derivados (por ejemplo sales, ésteres, nitrilos, amidas y anhídridos), como los ácidos itacónico, metacrílico, acrílico y anhídrido maleico; compuestos vinilsilano, tales como viniltrimetoxisilano; ácidos sulfónicos insaturados y sus sales: N-metilpirrolidona; etc. El EVOH (A) puede tener un grupo funcional tal como un grupo alquilo terminal.

El método para la producción del EVOH (A) no está particularmente limitado. Por ejemplo, el EVOH (A) se puede obtener preparando un copolímero de etileno-vinil éster de ácido graso según un método conocido y entonces saponificar el copolímero resultante. Por ejemplo, el copolímero de etileno-vinil éster de ácido graso se puede obtener polimerizando monómeros que comprenden básicamente etileno y un vinil éster de ácido graso empleando un iniciador de polimerización radical, tal como peróxido de benzoilo y azobisisobutironitrilo, bajo presión, en un disolvente orgánico, tal como metanol, t-butanol y sulfóxido de dimetilo. Ejemplos de vinil ésteres de ácidos grasos incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo, pivalato de vinilo, valerato de vinilo y caprato de vinilo. Entre éstos, el acetato de vinilo es preferente. Para la saponificación del copolímero de etileno-vinil éster de ácido graso se puede emplear un catalizador ácido o básico.

El elastómero (J) que tiene un grupo funcional capaz de reaccionar con un agente reticulante (K) empleado en la composición de resina reticulada dinámicamente no está particularmente limitado siempre que tenga en su molécula un grupo funcional capaz de reaccionar con el reticulante (K). Por ejemplo, son adecuados elastómeros termoplásticos tales como elastómeros basados en estireno, en olefinas, gomas sintéticas y gomas naturales.

Ejemplos de elastómeros basados en estireno incluyen copolímero en bloque que comprenden principalmente bloques vinil aromáticos y bloques poliméricos de dieno conjugado. Ejemplos de monómeros vinil aromáticos empleados en la formación de los copolímeros en bloque vinil aromáticos que constituyen el copolímero en bloque incluyen compuestos vinil aromáticos como estireno, α -metilestireno, β -metilestireno, o-, m-, p-metilestireno, t-butilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, monofluoroestireno, difluoroestireno, monocloroestireno, dicloroestireno, metoxiestireno, vinilnaftaleno, vinilantraceno, indeno y acetonaftaleno. Los bloques poliméricos vinil aromáticos pueden tener unidades estructurales compuestas sólo por un tipo de compuestos vinil aromáticos o, alternativamente, los bloques pueden tener unidades estructurales que comprenden dos o más tipos de compuestos vinil aromáticos. Los bloques poliméricos vinil aromáticos están formados preferentemente por unidades estructurales derivadas de estireno.

El polímero en bloque vinil aromático opcionalmente puede tener, además de las unidades estructurales derivadas de compuestos vinil aromáticos, unidades estructurales derivadas de otros monómeros copolimerizables, cuya proporción preferentemente no es superior al 30% en peso, en especial no superior al 10% en peso, con respecto al peso del bloque polimérico vinil aromático.

Ejemplos de otras unidades monoméricas copolimerizables incluyen unidades monoméricas de, por ejemplo, 1-buteno, penteno, hexeno, butadieno, isopreno y metil vinil éter.

Ejemplos de compuestos dieno conjugado utilizado para la formación del bloque polimérico dieno conjugado en el copolímero en bloque están compuestos principalmente de un bloque polimérico vinil aromático y un

5 bloque polimérico dieno conjugado que incluye isopreno, butadieno, hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 1,3-pentadieno. El bloque polimérico dieno conjugado puede estar constituido tanto por uno de estos compuestos dieno conjugado como por dos o más de los mismos. Cuando el bloque polimérico dieno conjugado incluye unidades estructurales derivadas de dos o más tipos de compuestos dieno conjugado, la forma de enlace puede ser cualquiera de entre aleatoria, terminada, en bloque parcial y combinaciones de dos o más de estas formas.

10 En especial, bloque polimérico dieno conjugado es preferentemente un bloque poliisopreno hecho de unidades monoméricas que comprenden principalmente unidades isopreno, o un bloque poliisopreno hidrogenado resultante de la hidrogenación de parte o todos los enlaces insaturados del bloque de poliisopreno; un bloque polibutadieno hecho a partir de unidades monoméricas que comprenden principalmente unidades butadieno o un bloque polibutadieno hidrogenado resultante de la hidrogenación de todos o parte de los enlaces insaturados del bloque polibutadieno; o un copolímero en bloque isopreno/butadieno hecho de unidades monoméricas que comprenden principalmente unidades isopreno y butadieno o un copolímero en bloque isopreno/butadieno hidrogenado resultante de la hidrogenación de todos o parte de los enlaces insaturados del copolímero en bloque isopreno/butadieno.

20 En el bloque poliisopreno antes mencionado, que es capaz de transformarse en un bloque constitucional del bloque polimérico dieno conjugado, las unidades derivadas de isopreno comprenden, antes de la hidrogenación del bloque, al menos un grupo seleccionado de entre el grupo 2-metil-2-buteno-1,4-diilo [-CH₂-C(CH₃)=CH-CH₂- enlazado en 1,4 a la unidad isopreno], un grupo isopropeniletieno [-CH(C(CH₃)=CH₂)-CH₂-; enlazado 3,4 a la unidad isopreno] y un grupo 1-metil-1-viniletieno [-C(CH₃)(CH=CH₂)-CH₂-; enlazado 1,2 al grupo isopreno]. La proporción de cada tipo de unidades no está particularmente limitada.

25 En el bloque polibutadieno antes mencionado, que es capaz de ser un bloque constitucional del bloque polimérico dieno conjugado, antes de la hidrogenación del bloque, es preferente que del 70 al 20 mol%, especialmente del 65 al 40 mol%, de las unidades butadieno sean grupos 2-buteno-1,4-diilo (-CH₂-CH=CH-CH₂-; enlazado 1,4 a la unidad butadieno) y del 30 al 80 mol%, especialmente del 35 al 60 mol% de las unidades butadieno sean grupos viniletieno [-CH(CH=CH₂)-CH₂-; enlazados 1,2 a la unidad butadieno].

30 En el copolímero en bloque isopreno/butadieno que puede ser el bloque constitucional del bloque polimérico dieno conjugado, las unidades derivadas de isopreno comprenden, antes de la hidrogenación, al menos un tipo de grupo seleccionado de entre un grupo 2-metil-2-buteno-1,4-diilo, un grupo isopropeniletieno y un grupo 1-metil-1-viniletieno y las unidades derivadas de butadieno comprenden un grupo 2-buteno-1,4-diilo y/o un grupo viniletieno. La proporción de cada unidad no está particularmente limitada. En el copolímero en bloque isopreno/butadieno, la disposición de las unidades isopreno y butadieno puede ser cualquiera de entre aleatoria, en bloque, o en bloque terminado. La proporción molar entre las unidades isopreno y butadieno es preferentemente de 1:9 a 9:1, en especial de 3:7 a 7:3

35 En el copolímero en bloque formado principalmente de bloques poliméricos vinil aromáticos y bloques poliméricos dieno conjugado, preferentemente parte o todos los dobles enlaces insaturados del bloque copolímero en bloque dieno conjugado se hidrogenan con hidrógeno (en adelante se denominan "hidrogenados") en relación a conseguir una excelente resistencia térmica y ambiental de la composición de resina. En este caso, la tasa de hidrogenación del bloque polimérico diseño conjugado es preferentemente del 50 mol% o superior, en especial del 60 mol% o superior y en particular del 80 mol% o superior.

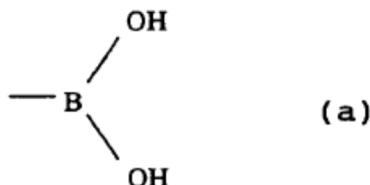
45 En el copolímero en bloque, los pesos moleculares de los bloques poliméricos vinil aromáticos y dieno conjugado no están particularmente limitados. Sin embargo, en un estado antes de la hidrogenación, el peso molecular promedio en número del bloque polimérico vinil aromático preferentemente oscila en el rango de 2.500 a 75.000 y el peso molecular promedio en número del bloque polimérico dieno conjugado preferentemente oscila en el rango de 10.500 a 150.000, en relación con las propiedades mecánicas y conformabilidad de la composición de resina. Es de señalar que el peso molecular promedio en número de un elastómero (J) citado en esta descripción se refiere al valor calculado a partir de una curva de calibración con patrón de estireno mediante cromatografía de permeabilidad en gel (GPC).

50 Aunque no está particularmente limitado, el copolímero en bloque se puede obtener por polimerización iónica, tal como polimerización aniónica o catiónica, polimerización puntual simple, polimerización radical y similares.

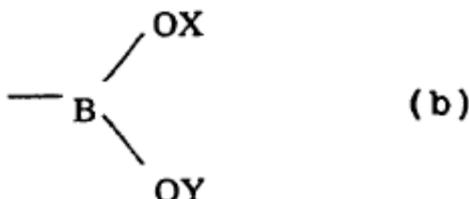
55 En el caso de polimerización aniónica, el copolímero en bloque puede obtenerse polimerizando un compuesto vinil aromático, un compuesto dieno conjugado, un monómero con un grupo funcional reactivo con un agente reticulante y similar, empleando secuencialmente un compuesto alquil-litio o similar como iniciador de polimerización en un disolvente orgánico, tal como n-hexano y ciclohexano, para obtener un copolímero dibloque o tribloque con una estructura molecular y un peso molecular deseados, y entonces detener la polimerización por adición de un compuesto de hidrógeno activo, tal como un alcohol, un ácido carboxílico, agua y similares.

Ejemplos de elastómero basados en olefinas adecuados como elastómeros (J) en la presente invención con un grupo capaz de reaccionar con el agente reticulante (K) incluyen copolímeros de etileno-propileno (EPR), copolímeros etileno-propileno-dieno no conjugado (EPDM) y copolímeros etileno- α -olefina obtenidos utilizando un catalizador de polimerización basado en metaloceno.

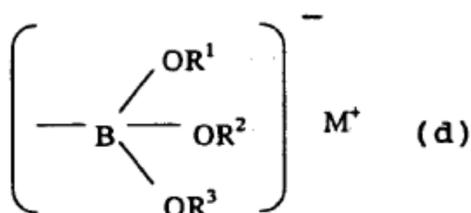
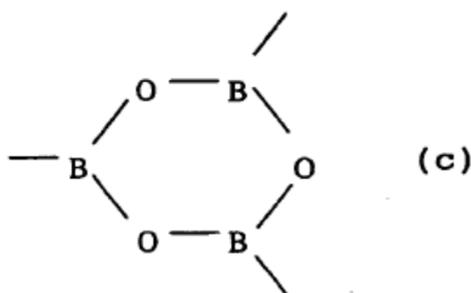
- 5 Ejemplos de gomas sintéticas adecuadas como elastómero (J) incluyen polibutadieno, poliisopreno, polibutilcaucho, copolímeros aleatorios de estireno-butadieno, copolímeros aleatorios de estireno-isopreno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno y policloropreno. Además, como elastómero (J) se pueden emplear gomas naturales. Los dobles enlaces incluidos en las gomas sintéticas o naturales citadas pueden estar hidrogenados.
- 10 De los citados anteriormente, los elastómeros basados en estireno son preferentes y el copolímero en bloque que comprende principalmente bloques poliméricos vinil aromáticos y bloques poliméricos dieno conjugado son especialmente preferentes como elastómeros (J), debido que la resina resultante tiene una flexibilidad excelente y es fácil de introducir un grupo funcional capaz de reaccionar con el reticulante (K).
- 15 Ejemplos de grupos funcionales contenidos en el elastómero (J) capaz de reaccionar con el agente reticulante (K) incluyen grupos hidroxilo (por ejemplo grupos hidroxilo primarios (-CH₂OH)), grupos amino, alquilamino, grupos epoxi, grupos éter (por ejemplo grupos alcoxilo), grupos carboxilo, grupos éster (por ejemplo alcóxycarbonilo y aciloxi), grupos amida (por ejemplo carbamoilo, alquilcarbamoilo y acilamino), grupos bromo, grupos con una estructura anhídrido dicarboxílico (por ejemplo anhídrido maleico) grupos ácido bórico, grupo que contienen boro capaces de convertirse en ácido bórico en presencia de agua, y dobles enlaces (por ejemplo grupos vinilo). Preferentemente, el grupo funcional capaz de reaccionar con el agente reticulante (K) se selecciona dependiendo de la combinación con el reticulante (K) de forma que el grupo funcional tenga una reactividad más alta frente al agente reticulante (K) empleado que la mostrada por un grupo hidroxilo secundario (>CH-OH) del EVOH (C) modificado o por un grupo hidroxilo primario (-CH₂OH) derivado de la estructura de un compuesto epoxi monofuncional empleado para la modificación.
- 20
- 25 El grupo ácido bórico arriba mencionado que puede contener el elastómero (J) en la presente invención es un grupo representado por la fórmula (a):



- 30 Ejemplos de grupos que contienen boro y que son capaces de convertirse en ácido bórico en presencia de agua y que pueden estar contenidos en el elastómero (J) (en lo que sigue abreviados como grupos que contienen boro) incluyen cualquier grupo que contiene boro capaz de convertirse en un ácido bórico cuando el elastómero (J) se hidroliza en agua, en una mezcla de líquidos formada por agua y un disolvente orgánico (por ejemplo tolueno, xileno y acetona) o en una mezcla líquida compuesta por un 5% de una solución acuosa de ácido bórico y el citado disolvente orgánico, bajo condiciones ácidas, incluyendo un tiempo de reacción de 10 minutos a 2 horas y una temperatura de reacción de temperatura ambiente a 150°C. Ejemplos típicos incluyen un grupo éster de ácido bórico representado por la siguiente fórmula (b), un grupo anhídrido bórico representado por la siguiente fórmula (c) y un grupo compuesto por una sal de ácido bórico representado por la siguiente fórmula (d):



- 40 [En la fórmula cada X e Y representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático (por ejemplo un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono); un grupo hidrocarburo alicíclico (por ejemplo cicloalquilo y cicloalquenilo) o un grupo hidrocarburo aromático (por ejemplo fenilo o bifenilo), con la condición de que X e Y pueden ser iguales o diferentes; W e Y pueden estar combinados; excluyéndose en caso en que ambos X e Y son hidrógeno.]



- [En la fórmula, cada R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático, un grupo hidrocarburo alicíclico y un grupo hidrocarburo aromático iguales a los representado por X e Y; R^1 , R^2 y R^3 pueden representar el mismo grupo o ser diferentes; y M representa un metal alcalino o alcalinotérreo.]
- 5 [Además, cada X, Y, R^1 , R^2 y R^3 puede tener otro grupo, tal como un grupo hidroxilo, carboxilo y un átomo de halógeno.]

Ejemplos específicos de los grupos base éster de ácido bórico, anhídrido bórico y ácido bórico representados por las fórmulas (b) a (d) incluyen grupos éster de ácido bórico tales como dimetil éster de ácido bórico, dietil éster de ácido bórico, dibutil éster de ácido bórico, dicitclohexil éster de ácido bórico, etilenglicol éster de ácido bórico, propilenglicol éster de ácido bórico (1,2- y 1,3-propanodiol éster de ácido bórico), neopentil éster de ácido bórico, catecol éster de ácido bórico, gliceril éster de ácido bórico, trimetiloletano éster de ácido bórico, trimetiloletano éster de ácido bórico y dietanolamina éster de ácido bórico; grupos anhídrido bórico, sal de metal alcalino de ácido bórico y sal de metal alcalinotérreo de ácido bórico.

De los grupos funcionales mencionados, son preferentes aquellos que tienen un estructura anhídrido dicarboxílico, tales como grupos anhídrido maleico o ésteres de ácido bórico como etilenglicol éster de ácido bórico, propilenglicol éster de ácido bórico, trimetilenglicol éster de ácido bórico, 1,3-butanodiol éster de ácido bórico y gliceril éster de ácido bórico, ya que son muy reactivos y permiten controlar el grado de reticulación del elastómero (J) fácilmente.

El contenido medio de los grupos funcionales preferentemente no es inferior a 0,5 grupos, en especial de 1 a 50 grupos y muy especialmente en el rango de 3 a 30 grupos en una molécula del elastómero (J). el método para introducir un grupo funcional en el elastómero (J) no está particularmente limitado. Ejemplos de métodos incluyen (1) aquel que emplea un monómero copolimerizable que tiene un grupo funcional capaz de reaccionar con un agente reticulante (K), un iniciador de polimerización, un agente de transferencia de cadena, un terminador o similar, durante la polimerización del monómero para formar el elastómero (J); (2) aquel donde se emplea un monómero copolimerizable que forma un grupo funcional capaz de reaccionar con un agente reticulante (K) mediante una reacción tal como salida, hidrólisis o similar de un grupo protector, un iniciador de polimerización, un agente de transferencia de cadena, un terminador o similar, durante la polimerización de los monómeros para formar el elastómero (J) y, después de la polimerización, se forma un grupo funcional; (3) un método que emplear una reacción polimérica donde un agente oxidante o similar se hace reaccionar con un polímero libre de grupos funcionales bajo condiciones de mezcla para introducir un grupo funcional. Cuando el grupo funcional del elastómero (J) es un grupo que tiene una estructura de anhídrido dicarboxílico o éster de ácido bórico, el grupo funcional puede introducirse mediante el método (3) citado incluyendo una selección adecuada de un compuesto (agente oxidante) con una estructura correspondiente al grupo funcional.

El grupo funcional puede introducirse en cualquier posición del elastómero (J), por ejemplo en una cadena principal, una ramificación corta o una cadena molecular terminal.

En agente reticulante (K) para su uso en la presente invención no está particularmente limitado, siempre que sea un compuesto con dos o más funcionalidades capaz de reaccionar con un grupo funcional del elastómero (J) y que sea líquido o sólido pero no descomponga el EVOH modificado (C) a la temperatura de amasado de la mezcla durante la producción de una composición de resina.

Por ejemplo, cuando el grupo funcional del elastómero (J) es un grupos con una estructura anhídrido carboxílico, son adecuados como agentes reticulantes (K) diaminas tales como 1,9-nonadiamina y 2-metil-1,8-octanodiamina así como dioles, por ejemplo 1,6-hexanodiol y 1,9-nonanodiol.

5 Por otra parte, cuando el grupo funcional del elastómero (J) es un grupo éster de ácido bórico, como agentes reticulantes (K) son adecuados compuestos que tienen 4 o más grupos hidroxilo por molécula, tales como pertaeritrita, inositol, glucosa, heptosa y lactosa.

10 Las proporciones de mezcla de los componentes (C), (J) y (K) mencionados en la composición de resina reticulada dinámicamente de la presente invención son 100 partes en masa del EVOH modificado (C), de 5 a 900 partes en masa, preferentemente de 40 a 800 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del EVOH modificado (C), del elastómero (J) que tiene un grupo funcional capaz de reaccionar con el agente reticulante (K) y de 0,05 a 30 partes en masa, preferentemente de 0,2 a 20 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del elastómero (J), del agente reticulante (K).

15 Cuando la cantidad del elastómero (J) en el compuesto, con respecto a 100 partes en masa del EVOH modificado (C) es inferior a 5 partes en masa, la composición de resina resultante tiene escasa flexibilidad. Por otra parte, cuando es mayor a 900 partes en masa, la composición de resina resultante tiene pobres propiedades de barrera frente al gas.

20 Cuando la cantidad del reticulante (K) en el compuesto, con respecto a 100 partes en masa, es inferior a 0,05 partes en masa, la composición de resina resultante tiene pobres propiedades de barrera frente al gas. Cuando es mayor a 30 partes en masa, el artículo moldeado que comprende la composición tiene una pobre apariencia superficial.

25 La composición de resina reticulada dinámicamente de la presente invención puede prepararse mediante reticulación dinámica de los componentes (C), (J) y (K) arriba citados bajo condiciones de mezcla. Este proceso incluye amasar en mezcla el EVOH modificado (C) y el elastómero (J) para formar una dispersión fina y homogénea y entonces formar enlaces reticulados entre los grupos funcionales del elastómero (J) mediante la acción del agente reticulante (K).

30 Para el amasado de mezcla, puede emplearse cualquier dispositivo de mezcla y amasado capaz de mezclar los componentes homogéneamente. Ejemplos de tales dispositivos incluyen una extrusora de tornillo único, de doble tornillo, un amasador y un mezclador Banbury. Entre ellos, preferentemente se emplea una extrusora de doble tornillo, que genera una gran fuerza de cizalladura durante el amasado y que opera en forma continua.

35 La composición de resina reticulada dinámicamente de la presente invención puede producirse mediante concretamente el proceso descrito posteriormente. Esto es, el EVOH modificado (C) y el elastómero (J) se mezclan e introducen en una tolva de una extrusora. Parte del EVOH modificado (C) puede añadirse en la propia extrusora. El agente reticulante (K) puede añadirse al principio junto con el EVOH modificado (C) y el elastómero (J) o en la propia extrusora. Además, los componentes pueden mezclarse paso a paso empleando dos o más extrusoras.

Preferentemente, la temperatura de mezcla es de aproximadamente 160 a aproximadamente 280°C, en especial de 200 a 240°C. El tiempo de mezcla preferente es de 30 segundos a 5 minutos.

40 La composición de resina así obtenida tiene una estructura tal que el elastómero (J) reticulado con el reticulante (K) está dispersado en una matriz del EVOH modificado (C). El diámetro de las partículas dispersadas del elastómero reticulado (J) es preferentemente de 0,1 a 30 mm, en especial de 0,1 a 20 mm.

45 Además, la composición de resina reticulada dinámicamente de la presente invención puede contener aceite de parafina para mejorar la flexibilidad. En general, los aceites empleados como aceites de proceso o similares son mezclas de componentes que tienen anillos aromáticos, tales como anillos benceno y naftaleno y componentes parafínicos (cadenas de hidrocarburos) y similares. Un aceite donde el número de átomos de carbono que constituyen las cadenas parafínicas son al menos el 50% en masa de todos los átomos de carbono del aceite se denomina "aceite de parafina". Como aceite de parafina para su uso en la composición de resina reticulada dinámicamente de la presente invención se puede emplear cualquiera de los denominados "aceites de parafina". Se emplean preferentemente aceites cuyo contenido en anillos aromáticos es de hasta el 5% en masa.

50 La cantidad del componente de aceite de parafina es preferentemente de hasta 200 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del elastómero (J). La viscosidad cinemática del aceite de parafina a 40°C es preferentemente de $20 \cdot 10^{-6}$ a $800 \cdot 10^{-6}$ m²/s, en especial de $50 \cdot 10^{-6}$ a $600 \cdot 10^{-6}$ m²/s. El punto de fluidez es preferentemente de -40 a 0°C, en especial de -30 a 0°C. El punto de ignición preferente es de 200 a 400°C, en especial de 250 a 350°C. En la producción de la composición de resina, el aceite de parafina puede

mezclarse después de que el elastómero (J) se haya impregnado con el mismo o puede añadirse a la propia amasadora. Además, tanto la impregnación como la adición directa pueden emplearse conjuntamente.

5 La composición de resina reticulada dinámicamente de la presente invención puede contener, además de los componentes citados anteriormente, otros polímeros si es necesario, siempre que no tengan un efecto adverso sobre la presente invención. Ejemplos de polímeros a ser incorporados incluyen resinas tal como polietileno, polipropileno, poliamida y poliéster.

10 Además, la composición de resina reticulada dinámicamente de la presente invención puede incluir, si es necesario, cargas inorgánicas, colorantes y pigmentos, etc., con el fin de reforzar, extender, colorear y similares. Ejemplos de cargas inorgánicas, colorantes y pigmentos incluyen carbonato cálcico, talco, arcillas, siliconas sintéticas, óxido de titanio, negro de carbón y sulfato de bario. Preferentemente, la cantidad de cargas inorgánicas, colorantes y pigmentos incorporada está en un rango que no deteriora las propiedades barrera a los gases y líquidos orgánicos de la composición de resina. En general, la cantidad preferente es de hasta 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del EVOH modificado (C) y el elastómero (J) en total.

15 La composición de resina reticulada dinámicamente de la presente invención puede contener, además los componentes citados, uno, dos o más componentes otros componentes como ayudantes de reticulación, lubricantes, fotoestabilizantes, retardantes de llama, agentes antiestáticos, aceites de silicona, agentes antibloqueo, absorbentes ultravioleta, antioxidantes, lubricantes de moldeo, espumantes y perfume, si es necesario.

20 Las aplicaciones de la composición de resina de la presente invención se describen a continuación. En la descripción de las aplicaciones, la composición de resina abarca tanto realizaciones de una composición de resina incluye un EVOH modificado (C) y una resina termoplástica (T1) como una composición de resina resultante de un tratamiento de reticulación dinámica. Sin embargo, a menos que se indique de otra manera, la composición de resina es adecuada para aplicaciones de la resina que comprende el EVOH modificado (C)
25 y la resina termoplástica (T1).

30 La composición de resina de la presente invención se moldea adecuadamente en varios artículos moldeados tales como películas, láminas, recipientes, tuberías, mangueras y fibras adecuadas para el moldeo en fusión. Estos artículos moldeados se pueden aplastar y volver a moldear con el propósito de reciclarlos. Además, las películas, láminas, fibras y similares se puede extraer de forma uniaxial o biaxial. Como método de moldeo por fusión, son adecuados métodos de moldeo por extrusión, hilado por fusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado por inyección y similares. La temperatura de fusión de la composición de resina puede variar dependiendo del punto de fusión o similar de la resina termoplástica (T1) y del EVOH modificado (C), pero es preferentemente de 120-270°C aproximadamente.

35 La composición de resina de la presente invención se utiliza preferentemente en forma de artículo extruido. El método para producir el artículo extruido no está particularmente limitado, siendo ejemplos preferentes del mismo moldeo por fusión y extrusión de películas, moldeo por fusión y extrusión de láminas, moldeo por extrusión de tuberías, moldeo por extrusión de mangueras, moldeo por extrusión de perfiles, moldeo por soplado y extrusión y moldeo por extrusión e inflación. Los artículos moldeados por extrusión obtenidos con dichos métodos de moldeo se pueden someter a un procesamiento secundario, tal como estiramiento y
40 termoformación uniaxial o biaxial.

45 Tal como se ha descrito más arriba, los EVOH convencionales son superiores en sus propiedades de transparencia y barrera al gas, pero tienen el inconveniente de ser pobres en capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión. Por ello, a menudo el EVOH necesita ser laminado con otra resina o resinas cuando se utiliza para una aplicación en la que se requiere resistencia al impacto, tal como una botella, y para una aplicación en la que la flexibilidad y la resistencia a la flexión son necesarias, tal como una película y un recipiente flexible para envasado. Sin embargo, la composición de resina de la presente invención se puede emplear en forma de un artículo moldeado monocapa aún en una aplicación en la que se requiere resistencia al impacto y/o resistencia a la flexión, ya que demuestra rendimientos superiores con respecto a las propiedades barrera, transparencia, capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la
50 flexión. Desde el punto de vista de tal expansión de aplicaciones, la presente invención es muy significativa.

Desde el punto de vista de la utilización eficaz de la composición de resina de la presente invención que es superior en sus propiedades barrera, resistencia al impacto, flexibilidad y resistencia a la flexión, son convenientes, como artículo moldeado monocapa del EVOH modificado (C), una película, un artículo moldeado por soplado por extrusión (adecuadamente, una botella, etc.), un recipiente flexible para envasado (adecuadamente, una tubería flexible, una bolsa flexible, etc.), una tubería, una manguera y un artículo en forma de perfil extruido. Además, una película estirada es particularmente preferente como película mencionada anteriormente desde el punto de vista de que se puede utilizar la característica de la composición de resina de la presente invención en cuanto a su superior capacidad de estiramiento. Entre
55

éstos, es especialmente preferente una película que se estira de forma uniaxial al menos el doble o más. Además, preferentemente se utiliza la película estirada como película contraíble por calor.

De estos artículos moldeados monocapa, para aplicaciones donde se requiere un alto grado de propiedades barrera incluso cuando la pared es delgada o para aplicaciones donde es necesaria una transparencia, es preferente utilizar un EVOH (F) libre de la antes mencionada unidad estructural (i) como resina termoplástica (T1) a incorporar al EVOH modificado (C). Ejemplos de tales aplicaciones incluyen películas orientadas, películas termoconformables, películas de contracción térmica y contenedores de envasado flexibles. Por otra parte, para los artículos moldeados que no requieren transparencia, los artículos moldeados de paredes gruesas, los artículos moldeados que no requieren propiedades barrera a los gases, etc., es preferible emplear otra resina termoplástica, en especial la poliolefina (G), como resina termoplástica (T1) incorporada al EVOH modificado (C). Ejemplos de estas aplicaciones incluyen artículos moldeados por inyección de paredes gruesas, artículos moldeados por inyección de formas complejas, tuberías o mangueras monocapa y contenedores moldeados por extrusión y soplado monocapa. Ejemplos de artículos moldeados por inyección de paredes gruesas incluyen tapas para contenedores de alimentos, y rellenos y juntas para tanques de combustible. Ejemplos de artículos moldeados por inyección de formas complejas incluyen tapas para envases que presentan anillas de apertura. Además, en el caso en que la composición de resina se ha reciclado de artículos moldeados, es preferente el uso de una poliolefina (G) como resina termoplástica (T1). Esto se debe a que el uso del EVOH modificado (C) mejora la reciclabilidad.

Para mejorar las propiedades barrera y la capacidad de conservación de la forma a altas temperaturas y alta humedad, así como para mejorar la capacidad de contracción cuando se utiliza en una aplicación de película termocontraíble o similar, la composición de resina de la presente invención se puede proporcionar con una estructura reticulada hasta un punto en el que no se vea afectado el efecto de la presente invención. No existen limitaciones particulares en cuanto al método para formar la estructura reticulada y el método preferente consiste en irradiar con rayos de energía. Ejemplos de rayos de energía incluyen radiación ionizante, tal como rayos ultravioleta, haz electrónico, rayos X, rayos- α y rayos- γ . Es preferente el haz electrónico.

Un ejemplo de método de irradiación con haz electrónico incluye aquel donde, después de un procesamiento primario mediante moldeo por extrusión, se introduce el artículo moldeado resultante en un aparato de irradiación por haz electrónico y después se irradia el artículo con el haz electrónico. La cantidad de haz electrónico aplicado no está particularmente limitada, pero se encuentra preferentemente en el rango de 1-40 Mrad. Si la cantidad de haz electrónico aplicado es inferior a 1 Mrad, será difícil continuar con la reticulación. Por otra parte, si la cantidad de haz electrónico aplicado sobrepasa los 40 Mrad, es fácil que continúe el deterioro del artículo moldeado. Resulta preferible que la cantidad de haz electrónico se sitúe en el rango de 2-30 Mrad.

Para un artículo moldeado que requiere ser sometido a una conformación secundaria, tal como un estiramiento y una termoformación, después del moldeo primario, preferentemente se lleva a cabo una irradiación por haz electrónico entre el moldeo primario y la conformación secundaria. En el tratamiento de reticulación mencionado anteriormente, entre los haces electrónicos que se pueden utilizar, se emplean aquellos con una potencia de 150-10.000 KeV liberados de varios tipos de aceleradores de haz electrónico, como los de tipo Cockcroft-Watson, del tipo Van der Graaff, del tipo transformador de resonancia, del tipo transformador de núcleo aislado, acelerador lineal, del tipo Dinamitrón y ciclotrón de alta frecuencia, aunque el haz electrónico utilizado no se limita a los mismos.

Además, es conveniente utilizar una composición de resina que contenga un agente auxiliar de la reticulación cuando se lleva a cabo el tratamiento de reticulación mencionado anteriormente. Ejemplos preferentes de agentes auxiliares de reticulación incluyen compuestos alilo y compuestos (met)acrílicos que poseen al menos dos grupos funcionales como compuestos multifuncionales alilo y compuestos multifuncionales (met)acrílicos. Ejemplos específicos incluyen cianurato de triarilo (TAC), isocianurato de triarilo (TAIC), tetrametacrilato de pentaeritrita (PETMA), glutaraldehído (GA), dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), maleato de dialilo (DAM), maleato de dipropargilo (DPM), monoalilcianurato de dipropargilo (DPMAC), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTAT), diacrilato de tetraetilenglicol (TEGDA), diacrilato de 1,6-hexaglicol, tetraacrilato de tetrametilolmetano, succinato de dipropargilo, fumarato de dialilo y ftalato de dialilo. Entre los mismos, son particularmente convenientes el cianato de triarilo y el isocianato de triarilo.

La composición de resina de la presente invención se presenta para su uso práctico como artículo moldeado en una sola capa tal como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, también es conveniente utilizarlo en forma de una estructura multicapa en la que se laminan la composición de resina y una resina termoplástica (T2). Cuando la composición de resina de la presente invención se emplea a menudo como material barrera, se denomina Barrera, la resina adhesiva se denomina Ad, otra resina distinta al material barrera se denomina R y la capa de recuperación de residuos se denomina Reg, la constitución en capas de la estructura multicapa puede ser, sin limitarse a las mismas, Barrera/R, R/Barrera/R, Barrera/Ad/R, Reg/Barrera/R, R/Ad/Barrera/Ad/R y R/Reg/Ad/Barrera/Ad/Reg/R. Además, cuando las resinas termoplásticas (T2) están

dispuestas en ambos lados de una capa de la composición de resina de la presente invención, las capas dispuestas pueden ser del mismo tipo o alternativamente de distintos tipos. Además, se puede mezclar una resina recuperada en la resina que no es la composición de resina de la presente invención. En las estructuras multicapa, cada capa puede ser de una sola capa, o, según el caso, de capas múltiples.

5 El método para producir la estructura multicapa tal como se menciona más arriba no está específicamente definido. Por ejemplo, se puede emplear un método de extrusión por fusión, sobre un molde (por ejemplo película u hoja) de la composición de resina de la presente invención, la resina termoplástica (T2); un método de extrusión por fusión de la composición de resina de la presente invención sobre un sustrato de la resina termoplástica (T2); un método de coextrusión de la composición de resina de la presente invención junto con la resina termoplástica (T2); y un método de laminación de un moldeo obtenido a partir de la composición de resina de la presente invención y una película u hoja de la resina termoplástica (T2) mediante un adhesivo conocido, por ejemplo compuestos de organotitanio, compuestos isocianato y compuestos poliéster intercalados. Entre ellos, es preferente el método de coextrusión de la composición de resina de la presente invención junto con la resina termoplástica (T2).

15 Como resina termoplástica (T2) a ser laminada con la composición de resina de la presente invención, preferente se selecciona al menos una de entre el grupo consistente en poliolefinas, poliamidas, poliésteres, poliestireno, cloruro de polivinilideno, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo, poliuretano termoplástico y policarbonato. Entre ellos, se utilizan preferentemente poliolefina, poliamida, poliestireno, poliéster y poliuretano termoplástico.

20 La poliolefina utilizada como resina termoplástica (T2) en la presente invención no está específicamente definida y puede ser, por ejemplo, un homopolímero o un copolímero de una olefina tal como polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de media densidad, polietileno de alta densidad, copolímero etileno-acetato de vinilo, copolímero etileno-propileno, polipropileno, copolímero propileno- α -olefina (teniendo la α -olefina de 4-20 átomos de carbono), polibuteno, polipenteno. Ejemplos de componentes de copolimerización distintos de estas α -olefinas incluyen diolefinas, compuestos vinílicos tales como N-vinilcarbazol, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, acrilonitrilo y vinil éter; ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido fumárico y ácido itacónico, sus ésteres y anhídridos; así como aquellos componentes que resultan de la adición de un grupo hidroxilo o epoxi a los componentes mencionados anteriormente. Por ejemplo, se pueden utilizar diversos copolímeros tales como copolímeros de un monómero injertable y resinas de poliolefinas e ionómeros, que son los productos de reacción de los copolímeros de α -olefina/ácido carboxílico α,β -insaturado con compuestos metálicos iónicos. Como poliolefinas se pueden emplear también polietileno clorado, polipropileno clorado y similares. Estas resinas de poliolefinas se pueden utilizar solas o en combinación de dos o más. Entre los ejemplos mostrados anteriormente, se utilizan de forma particularmente preferente polipropileno, polietileno, copolímero etileno-propileno y copolímero etileno-acetato de vinilo.

Ejemplos de poliamidas empleadas como resinas termoplásticas (T2) en la presente invención incluyen policapramida (nylon-6), ácido poli- ω -aminoheptanoico (nylon-7), ácido poli- ω -aminononanoico (nylon-9), poliundecamida (nylon-11), polilauril-lactama (nylon-12), polietilenadipamida (nylon-2,6), politetrametilenadipamida (nylon-4,6), polihexametilenadipamida (nylon-6,6), polihexametilensebacamida (nylon-6,10), polihexametilendodecamida (nylon-6,12), polioctametilenadipamida (nylon-8,6), polidecametilendodecamida (nylon-10,6), polidodecametilensebacamida (nylon-12,10) o copolímero caprolactama/lauril lactama (nylon-6/12), copolímero caprolactama/ácido ω -aminononanoico (nylon-6/9), copolímero caprolactama/hexametilenadipamida (nylon-6/6,6), copolímero lauril lactama/hexametilenadipamida (nylon-12/6,6), copolímero hexametilenadipamida/hexametilensebacamida (nylon-6,6/6,10), copolímero etilenadipamida/hexametilenadipamida (nylon-2,6/6,6), copolímero caprolactama/hexametilenadipamida/hexametilensebacamida (nylon-6/6, 6/6,10), polihexametilenisofetalamida, copolímero polihexametilenteretalamida y hexametilenisofetalamida/terefetalamida. Estas poliamidas se pueden utilizar solas o alternativamente se pueden emplear en combinación de dos o más. Entre estas poliamidas son preferentes aquellas que contienen un componente caproamida, por ejemplo nylon-6, nylon-6, 12, nylon-6/12, nylon-6/6,6.

El poliéster empleado como resina termoplástica (T2) en la presente invención no está específicamente definido. Ejemplos adecuados del mismo incluyen poli(etileno tereftalato) poli(butileno tereftalato), poli(etileno tereftalato/isoftalato) y poli(etilenglicol/ciclohexano-dimetanol/tereftalato). Entre ellos es particularmente preferente el poli(etileno tereftalato). Además, como poliéster se pueden emplear también poliésteres que contienen como componente de copolimerización dioles, tales como etilenglicol, butilenglicol, ciclohexanodimetanol, neopentilglicol y pentanodiol, así como ácidos dicarboxílicos tales como ácido isoftálico, ácido benzofenona-dicarboxílico, ácido difenilsulfonadicarboxílico, ácido difenilmetanodicarboxílico, propileno-bis(ác. fenilcarboxílico), ácido dicarboxílico de óxido de difenilo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico y ácido dietilsuccínico.

Además, es preferible también utilizar un elastómero como resina termoplástica (T2) a laminar con la composición de resina de la presente invención. El elastómero para su uso en la presente invención no está definido específicamente. Ejemplos adecuados del mismo incluyen elastómeros basados en poliuretano, en poliestireno, en poliamida, elastómeros de poliéster, elastómeros basados en poliolefinas, copolímeros que comprenden elastómeros de compuestos vinílicos aromáticos con compuestos de dienos conjugados.

El elastómero basado en poliuretano para su uso como resina termoplástica (T2) en la presente invención puede ser típicamente, pero no se limita a, aquellos compuestos de dos o tres constituyentes tales como un diol de alto peso molecular y un diol de bajo peso molecular y/o un diisocianato orgánico. Ejemplos específicos de cada componente son los siguientes.

El diol de alto peso molecular es un diol de alto peso molecular que resulta de la policondensación, polimerización por adición (por ejemplo, polimerización por apertura de anillo) o por poliadición, cuyos ejemplos típicos incluyen poliésterdioles, poliéterdioles, policarbonatodioles o sus co-condensados (por ejemplo de poliésterdiol y poliéterdiol). Éstos se pueden utilizar solos o alternativamente se pueden emplear en combinación de dos o más.

Como poliésterdioles se pueden utilizar aquellos obtenidos a partir de un diol alifático, tal como etilenglicol, propilenglicol y 1,5-pentanodiol o una mezcla de los mismos, y ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos tales como ácido glutárico, ácido adípico y ácido tereftálico o una mezcla de los mismos. Alternativamente, se puede utilizar adecuadamente un polilactonadiol tal como policaprolactonaglicol, polipropiolactonaglicol y polivalerolactonaglicol. Como poliéterdioles se pueden utilizar adecuadamente polialquilen éter dioles tal como polietilenglicol éter, politetrametilenglicol éter y polihexametilenglicol éter. Además, como policarbonatodiol se puede utilizar adecuadamente un policarbonatodiol que resulta de la polimerización por condensación, mediante la aplicación de carbonato de difenilo o fosgeno, de un diol alifático de 2-12 átomos de carbono tal como 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y 1,10-decanodiol o una mezcla de los mismos.

Es conveniente que el peso molecular medio del diol de alto peso molecular se encuentre en el rango de 500-3.000, preferentemente en el rango de 500-2.500. Cuando el peso molecular medio es demasiado pequeño, la compatibilidad con un diisocianato orgánico será demasiado buena y la elasticidad del poliuretano resultante será escasa. Por otra parte, si el peso molecular medio es demasiado grande, la compatibilidad con un diisocianato orgánico será mala y la mezcla en un proceso de polimerización no tendrá éxito, produciendo bloques de tipo gel o no pudiendo formar un poliuretano estable.

Ejemplos de la segunda materia prima, el diol de bajo peso molecular, incluyen dioles de bajo peso molecular con un peso molecular inferior a 500, por ejemplo dioles alifáticos, alicíclicos o aromáticos tal como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metilpentanoglicol, 1,6-hexanodiol y 1,4-bishidroxietilbenceno. Éstos se pueden utilizar solos o alternativamente se pueden utilizar en combinación de dos o más.

Ejemplos de diisocianatos orgánicos incluyen diisocianatos aromáticos, alicíclicos o alifáticos tales como diisocianato de 4,4-difenilmetano, diisocianato de tolueno, 1,3- ó 1,4-bis(isocianatometil)benceno, 1,3- ó 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano y diisocianato de isofozona. Estos diisocianatos orgánicos se pueden utilizar solos o alternativamente se pueden utilizar en combinación de dos o más.

El contenido en nitrógeno del elastómero basado en poliuretano empleado como resina termoplástica (T2) en la presente invención se determina mediante la selección adecuada de las proporciones del diol de alto peso molecular y del diisocianato orgánico de bajo peso molecular. Sin embargo, en la práctica, se encuentra preferentemente en el rango del 1-7%. Además, cuando se utiliza un poliuretano termoplástico, se puede emplear, según se necesite, un catalizador apropiado que favorezca la reacción entre el diisocianato orgánico y el diol. Adicionalmente, se pueden añadir para cada propósito diversos aditivos, tales como agentes colorantes, cargas inhibitoras de la oxidación y absorbentes UV o lubricantes.

El elastómero basado en poliolefinas para su uso como resina termoplástica (T2) en la presente invención puede ser adecuadamente, pero sin limitarse específicamente al mismo, el elastómero copolímero de etileno-propileno (EPR). El copolímero de etileno-propileno puede ser, sin limitarse específicamente a ello, copolímeros aleatorios y copolímeros de bloque de etileno y propileno. En cuanto al contenido de cada constituyente, para que el copolímero tenga suficiente flexibilidad es preferible que esté presente un constituyente en una cantidad de al menos el 10% en peso o más, especialmente un 20% en peso o más.

El elastómero que comprende un copolímero de un compuesto vinílico aromático y un compuesto de dieno conjugado para su uso como resina termoplástica (T2) en la presente invención no está específicamente limitado. Ejemplos de dicho compuesto vinil aromático incluyen estirenos tales como estireno, α -metilestireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-t-butilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-

etil-4-bencilestireno, 4-(fenilbutil)estireno, 2,4,6-trimetilestireno, monofluoroestireno, difluoroestireno, monocloroestireno, dicloroestireno, metoxiestireno y t-butoxiestireno; compuestos aromáticos que contienen un grupo vinilo tal como 1-vinilnaftaleno y 2-vinilnaftaleno; compuestos aromáticos que contienen un grupo vinileno tal como indeno y acenaftileno. La unidad monomérica de vinilo aromático puede ser de un tipo o puede ser de dos o más tipos. Sin embargo, preferentemente es una unidad derivada de estireno.

Además, un compuesto de dieno conjugado utilizado para el copolímero que comprende el compuesto vinil aromático y el compuesto de dieno conjugado no está particularmente limitado. Ejemplos de compuesto de dieno conjugado incluyen butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, pentadieno y hexadieno. El compuesto de dieno conjugado puede estar parcial o completamente hidrogenado. Ejemplos de copolímeros parcialmente hidrogenados de un compuesto vinil aromático y un compuesto de dieno conjugado incluyen los productos de hidrogenación de copolímeros tribloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), copolímeros tribloque de estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS) y copolímeros de estireno-dieno conjugado.

Entre los elastómeros mostrados anteriormente como ejemplos, preferentemente se emplea un elastómero basado en poliuretano, debido a que es superior en cuanto a la adhesividad intercapa entre una capa del elastómero y una capa de la composición de resina de la presente invención, en particular una composición de resina que incluye el EVOH modificado (C) y un EVOH (F).

Tal como se ha descrito anteriormente, una estructura multicapa donde la composición de resina de la presente invención y la resina termoplástica (T2) se laminan se produce adecuadamente mediante coextrusión de la composición de resina de la presente invención y la resina termoplástica (T2). Dependiendo del tipo de resina que se lamina con la composición de resina, la composición de resina y la resina termoplástica (T2) se pueden laminar mediante una resina adhesiva. La resina adhesiva utilizada en esta ocasión es preferentemente una resina adhesiva que comprende una poliolefina modificada con ácido carboxílico. La poliolefina modificada con ácido carboxílico es un polímero olefínico modificado que tiene grupos carboxilo, preparada mediante unión química de un ácido etilencarboxílico insaturado o su anhídrido a un polímero olefínico, por ejemplo mediante una reacción de adición o de injerto. El polímero olefínico incluye, por ejemplo, poliolefinas tales como polietilenos (producidos en un proceso a baja presión, media presión o alta presión), polietilenos lineales de baja densidad, polipropilenos y polibutenos; copolímeros de olefinas con comonomeros capaces de copolimerizarse con las olefinas (por ejemplo vinil ésteres y carboxilatos insaturados), tal como copolímeros de etileno-acetato de vinilo y copolímeros de etileno-acrilato de etilo. Entre ellos, son preferentes los polietilenos lineales de baja densidad, copolímeros de etileno-acetato de vinilo (que tienen un contenido en acetato de vinilo del 5 al 55% en peso) y copolímeros de etileno-acrilato de etilo (que tienen un contenido en acrilato de etilo del 8 al 35% en peso); y en especial los polietilenos lineales de baja densidad, así como los copolímeros de etileno-acetato de vinilo. El ácido etilencarboxílico insaturado y su anhídrido incluyen ácidos monocarboxílicos etilénicos insaturados y sus ésteres, ácidos dicarboxílicos etilénicos insaturados y sus mono- o di- ésteres y anhídridos. Entre ellos, son preferentes los anhídridos de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados. Concretamente, incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, maleato de monometilo, maleato de monoetilo, maleato de dietilo y fumarato de monometilo. Es particularmente preferente el anhídrido maleico.

La cantidad de ácido carboxílico etilénico insaturado o su anhídrido a añadir o injertar en el polímero olefínico (es decir el grado de modificación) se encuentra entre el 0,0001 y el 15% en peso del polímero olefínico, preferentemente entre el 0,001 y el 10% en peso. La reacción de adición o la reacción injerto del ácido carboxílico etilénico insaturado o su anhídrido al polímero olefínico se lleva a cabo, por ejemplo, mediante polimerización radical en un disolvente (por ejemplo xileno) en presencia de un catalizador (por ejemplo peróxido). La velocidad de flujo de fusión (MFR) de la poliolefina modificada con ácido carboxílico así preparada, cuando se mide a 190°C y bajo una carga de 2.160 g, preferentemente es de 0,2-30 g/10 min, en especial de 0,5-10 g/10 min. Estas resinas adhesivas se pueden utilizar solas o alternativamente en combinación de dos o más.

Cuando la composición de resina de la presente invención se moldea por coextrusión con la resina termoplástica (T2), se presentan las ventajas descritas más adelante en comparación con un EVOH normal. Una de las ventajas de debe a que la composición de resina de la presente invención tiene propiedades barrera, de transparencia, estirabilidad, flexibilidad y resistencia a la flexión superiores, también es posible otorgar dichas propiedades físicas superiores a los artículos multicapa moldeados que contienen una capa que comprende la composición de resina

Otra ventaja se deriva del hecho de que el EVOH modificado (C) empleado en la presente invención tiene un punto de fusión inferior comparado con los EVOH normales. El punto de fusión del EVOH modificado (C) varía según el contenido de la unidad estructural (I) mencionada anteriormente, pero el punto de fusión del EVOH modificado (C) que tiene la unidad estructural (I) mencionada más arriba es inferior al de los EVOH normales no modificados. Esta ventaja es excelente en caso de una composición de resina que comprende el EVOH modificado (C) y una poliolefina (G).

5 El EVOH se utiliza a menudo en forma de un laminado con poliolefina. Con frecuencia, dicho laminado se produce mediante moldeo por coextrusión. Sin embargo, debido a que un EVOH con un contenido en etileno del 5-55 mol% es generalmente una resina que tiene un punto de fusión superior al de uno con poliolefina y similares, solía ser necesario, en caso de que el EVOH y la poliolefina se moldeasen por fusión mediante coextrusión, que se llevara a cabo el moldeo a una temperatura superior a la del punto de fusión del EVOH. En otras palabras, en cuanto a la temperatura de moldeo de la poliolefina, el moldeo por coextrusión de la misma solía llevarse a cabo a una temperatura de moldeo que no siempre era la óptima.

10 Sin embargo, el uso de la composición de resina de la presente invención ha hecho posible llevar a cabo el moldeo por coextrusión a una temperatura de moldeo cercana a la temperatura de moldeo óptima de la poliolefina. Debido a que el rango de temperaturas de moldeo empleadas en el moldeo por coextrusión se amplía, resulta más fácil ajustar la viscosidad para que coincida con la de una poliolefina y la composición de resina de la presente invención y resulta posible obtener artículos moldeados por coextrusión en condiciones de operación más favorables. Desde estos puntos de vista, la presente invención es de gran importancia.

15 El método para coextruir la composición de resina de la presente invención y la resina termoplástica (T2) no está específicamente limitado. Ejemplos de métodos adecuados incluyen el método de tuberías múltiples, método de alimentación por bloques y el método de matriz multi-ranura. Con estos métodos de moldeo se producen películas multicapa, hojas multicapa, tuberías multicapa, mangueras multicapa, artículos en forma de perfil extruido multicapa y similares. Además, el método de moldeo por coextrusión e inflación, el método de moldeo por coextrusión y soplado y similares pueden proporcionar una película multicapa y una botella multicapa.

Las estructuras multicapa coextruídas así obtenidas se pueden fabricar secundariamente en varios artículos moldeados (por ejemplo, películas, hojas, tuberías o botellas), incluyendo:

25 (1) Películas u hojas co-estiradas multicapa, que se producen mediante el estiramiento uniaxial o biaxial de estructuras multicapa (por ejemplo hojas o películas), o mediante su estiramiento biaxial y después su fijación térmica.

(2) Películas u hojas laminadas multicapa, que se producen mediante la laminación de estructuras multicapa (por ejemplo hojas o películas).

30 (3) Recipientes multicapa en forma de copa o bandeja, que se producen mediante la formación al vacío, formación a presión, formación al vacío/a presión o formación isotérmica de estructuras multicapa (por ejemplo hojas o películas).

(4) Botellas o recipientes en forma de copa multicapa, que se producen por moldeo por soplado y estiramiento de estructuras multicapa (por ejemplo tuberías).

El método para fabricar secundariamente las estructuras multicapa no se limita a lo anterior, y se puede emplear cualquier otro método de fabricación conocido.

35 Debido a que la composición de resina de la presente invención es superior en sus propiedades barrera, transparencia, estirabilidad, flexibilidad y resistencia a la flexión, se puede emplear para varias aplicaciones una estructura multicapa que contiene una capa comprendiendo la composición de resina de la presente invención. Por ejemplo, se emplea convenientemente para una película flexible, un material flexible para envases, un recipiente termoformado, un artículo moldeado por soplado (por ejemplo un recipiente moldeado por soplado y coextrusión multicapa y un recipiente moldeado por soplado y coinyección multicapa), una película termo-contraíble (por ejemplo una película para envasado superficial), una manguera o un globo. En especial, ejemplos preferentes de aplicaciones en las que el efecto de la resistencia a la flexión se puede mostrar de forma suficiente incluyen un material para envasado flexible (por ejemplo una bolsa flexible y una tubería), así como una película flexible.

45 De estos artículos moldeados multicapa, para aplicaciones donde se requiere un alto grado de propiedades barrera incluso cuando la pared es delgada o para aplicaciones donde es necesaria una transparencia, es preferente utilizar un EVOH no modificado (F) como resina termoplástica (T1) a incorporar al EVOH modificado (C). Ejemplos de tales aplicaciones incluyen películas orientadas, películas termoconformables, películas de contracción térmica y contenedores de envasado moldeados por soplado flexibles, tuberías, mangueras y globos. Entre ellas, cuando la aplicación requiere un procesamiento secundario, por ejemplo en películas orientadas, películas termoconformadas, láminas termoconformadas, películas termocontraíbles y recipientes de moldeo por soplado, la diferencia en el contenido en etileno entre el EVOH modificado (C) y el EVOH (F) es preferente del 2 al 30 mol%. En particular, es preferente que el contenido en etileno del EVOH modificado (C) sea mayor que el del EVOH (F) debido a que se consigue una excelente capacidad de procesamiento secundaria a la vez que se mantienen las propiedades barrera frente a los gases del EVOH (F).

5 Por otra parte, para los artículos moldeados que no requieren transparencia, los artículos moldeados de paredes gruesas, los artículos moldeados que no requieren propiedades barrera a los gases, etc., es preferible emplear otra resina termoplástica, en especial la poliolefina (G), como resina termoplástica (T1) incorporada al EVOH modificado (C). Ejemplos de estas aplicaciones incluyen artículos moldeados de dos colores, artículos moldeados de inserto, artículos moldeados coinyectados, tuberías o mangueras multicapa de paredes gruesas y recipientes moldeados por soplado multicapa de paredes gruesas.

10 Además, una estructura multicapa donde se laminan la composición de resina de la presente invención y la resina termoplástica (T2) se emplea preferentemente como papel pintado o cartón de decoración. Debido a que el EVOH tiene una propiedad antilaminado superior y propiedades barrera superiores a los plastificantes, se emplea adecuadamente, como papel pintado, una estructura multicapa que contiene una capa de EVOH. Sin embargo, a menudo se manipula el papel pintado en forma de rollo durante su transporte o su almacenamiento. Cuando se repite el transporte muchas veces, el aumento en la frecuencia de flexión del papel pintado puede empobrecer su aspecto debido a la formación de arrugas en la capa de EVOH o, cuando las arrugas son importantes, puede provocar blanqueo. Sin embargo, la composición de resina de la presente invención es muy apropiado para estas aplicaciones, debido a que tiene una flexibilidad y resistencia a la flexión superiores, al mismo tiempo que mantiene una propiedad barrera superior con respecto a un plastificante. Para esta aplicación, es deseable emplear el EVOH (F) como resina termoplástica (T1) a incorporar al EVOH modificado (C).

20 Además, también es preferible que una película flexible que comprende la composición de resina de la presente invención sea laminada con cuero artificial o similar para ser empleada como sobrecubierta, debido a que la película flexible es superior en sus propiedades antilaminado, flexibilidad y resistencia a la flexión, tal como se ha descrito anteriormente. También es preferible utilizarla como tapas para un libro, cuaderno o similar, etc. También para esta aplicación, es ventajoso emplear el EVOH (F) como resina termoplástica (T1) a incorporar al EVOH modificado (C).

25 Además, cuando una estructura multicapa que tiene una capa de composición de resina de la presente invención y una capa de la resina termoplástica (T2) se utiliza en forma de una tubería multicapa, se puede obtener una tubería multicapa superior en cuanto a su resistencia a la fisura. En una realización preferente, la tubería multicapa es una tubería multicapa que comprende un laminado con una intermedia de la composición de resina de la presente invención y capas internas y externas de una poliolefina. Es particularmente preferente que la tubería multicapa se emplee como tubería para combustible o para la circulación de agua caliente. Se dispone de la tubería para combustible como tubería para combustible para coches y la llamada línea de combustible para transportar combustible desde los campos de petróleo. Estas tuberías multicapa se utilizan normalmente al mismo tiempo que se unen mediante conectores. Cuando se unen las tuberías multicapa por medio de conectores, en muchos casos las tuberías primero se dilatan lentamente por dilatación del diámetro en sus extremos mediante un tope de dilatación especial.

40 En dicho proceso, la tubería multicapa convencional que contiene un EVOH normal como capa intermedia solía sufrir fisuras en el EVOH en la parte en la que el diámetro de la tubería multicapa se dilata. En particular, durante la tarea realizada en un entorno donde la temperatura exterior es muy baja, por ejemplo en una zona donde se colocan tuberías de calefacción en el suelo, a veces se crean grandes fisuras en la capa de EVOH. Las fisuras pueden reducir la propiedad barrera al oxígeno en las partes conectadas de las tuberías multicapa. Sin embargo, debido a que composición de resina de la presente invención es superior en flexibilidad, es posible inhibir eficazmente la formación de fisuras en una capa de la composición de resina incluso durante dicha etapa de conexión de las tuberías.

45 Por otra parte, la tubería multicapa se utiliza también adecuadamente como tubería para combustible. En este caso, la tubería para combustible se emplea de forma muy apropiada como tubería para combustible de coches. Se utiliza como tubería para combustible suministrando combustible desde un tanque a un motor. En dicha realización, se forman fácilmente fisuras en la capa barrera debido a la carga provocada por la vibración del motor o a la vibración que tiene lugar durante el funcionamiento del coche que se producen continuamente en la tubería para combustible. Sin embargo, debido a que la composición de resina de la presente invención es superior en flexibilidad, es posible inhibir eficazmente la formación de fisuras en una capa de composición de resina incluso cuando se utiliza la tubería como tubería para combustible.

55 Desde los puntos de vista descritos anteriormente, resulta muy ventajoso emplear una estructura multicapa que incluya una capa de composición de resina de la presente invención en forma de una tubería multicapa. En particular, preferentemente se utiliza una tubería multicapa como tubería para combustible o para la circulación de agua caliente. Para esta aplicación, es ventajoso emplear el EVOH (F) como resina termoplástica (T1) a incorporar al EVOH modificado (C).

Además, también es preferente utilizar la estructura multicapa que incluye una capa de la composición de resina de la presente invención como manguera multicapa. Debido a que una manguera es más blanda que una tubería, la manguera multicapa puede disfrutar de la gran ventaja derivada del uso de la composición de

resina de la presente invención, que es superior en flexibilidad. En particular, la manguera multicapa se emplea adecuadamente como manguera para combustible. Para esta aplicación también es ventajoso emplear el EVOH (F) como resina termoplástica (T1) a incorporar al EVOH modificado (C).

5 Además, cuando la estructura multicapa que incluye una capa de la composición de resina de la presente invención se utiliza como artículo moldeado por soplado multicapa, se puede obtener un artículo moldeado por soplado multicapa superior en su resistencia al impacto. Como artículo moldeado por soplado, es preferente un recipiente moldeado por soplado y coextrusión multicapa. Como recipiente moldeado por soplado multicapa, se prefiere aquel que contenga una composición de resina como capa intermedia y una poliolefina como capas interna y externa. En particular, preferentemente se utiliza polietileno o polipropileno como poliolefina. Para esta aplicación también es ventajoso emplear el EVOH (F) como resina termoplástica (T1) a incorporar al EVOH modificado (C).

15 Además, el recipiente moldeado por soplado multicapa se utiliza adecuadamente como tanque de combustible para coches o para motocicletas. Cuando el recipiente moldeado por soplado y coextrusión multicapa se utiliza como recipiente de combustible, preferentemente se emplea como poliolefina un polietileno de alta densidad. El polietileno de alta densidad se puede emplear normalmente después de haber sido seleccionado apropiadamente a partir de productos comerciales disponibles. En particular, desde los puntos de vista de rigidez, resistencia al impacto, moldeabilidad, resistencia al estiramiento, resistencia a la gasolina, etc., la densidad del polietileno de alta densidad es preferentemente de 0,95-0,98 g/cm³ y especialmente de 0,96-0,98 g/cm³. La velocidad del flujo de fusión (MFR) del polietileno de alta densidad utilizado para las capas interna y externa del recipiente de combustible multicapa es preferentemente de 0,01-0,5 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g), y en especial de 0,01-0,1 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g).

25 Otra realización preferente de recipiente moldeado por soplado multicapa donde se laminan la composición de resina de la presente invención y la resina termoplástica (T2) es un recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección.

30 Los recipientes de poliéster termoplástico (PES) producidos mediante moldeo por soplado y estiramiento poseen numerosas propiedades excelentes que incluyen alta transparencia, buenas características mecánicas y buenas propiedades barrera al sabor y son higiénicos y seguros, ya que liberan pocos monómeros residuales y otros aditivos nocivos. Por tanto, tienen muchas aplicaciones en varios campos. Sin embargo, como sus propiedades barrera al gas no son siempre satisfactorias, las bebidas, alimentos y otros sólo pueden almacenarse durante un período de tiempo relativamente corto.

35 Con el fin de superar este inconveniente se han propuesto varios métodos para combinar un poliéster termoplástico con un EVOH con buenas propiedades barrera al gas para producir estructuras laminadas. Antes del soplado de estiramiento, se forma primero un parisón. Para formar el parisón se emplea el moldeo por co-inyección, el moldeo por co-extrusión, por inyección multietapa, etc. Entre ellos, el moldeo por co-inyección se caracteriza porque se puede llevar a cabo en un aparato sencillo, porque se produce pocos trozos tal como recortes y demás, y porque los moldeos producidos por el mismo pueden tener una estructura con una capa de EVOH completamente recubierta, por ejemplo de una capa de PES, y, por tanto, aunque los moldeos no tienen ninguna capa de resina adhesiva (Ad) entre la capa de EVOH y la capa de PES, podrían ser recipientes multicapa con buen aspecto debido al efecto de contacto por la presión atmosférica ambiente.

45 Sin embargo, cuando los recipientes llenos de bebidas, alimentos y demás chocan, por ejemplo al caerse, la capa de PES y la capa de EVOH que los constituyen se deslaminan fácilmente, causando así un grave problema de empeoramiento del aspecto de los recipientes. Con el fin de resolver este problema, se han desarrollado algunas tecnologías. Por ejemplo, la JP-A-11-348194 (EP0949056) describe un recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección que comprende una capa de poliéster termoplástico (capa "a") y una capa de copolímero de etileno-alcohol vinílico (capa "b"), manteniéndose la capa en contacto directo con ambas superficies de la capa "b", por lo que el copolímero de etileno-alcohol vinílico cumple con las siguientes fórmulas (1) y (2) y su calorimetría de exploración diferencial (DSC) produce un único pico de fusión de los cristales:

50
$$25 \leq ETb \leq 48 \quad (1)$$

$$92 \leq SDb \leq 99 \quad (2)$$

donde ETb indica el contenido en etileno (% molar) del copolímero de etileno-alcohol vinílico y SDb indica el grado de saponificación (%) del copolímero de etileno-alcohol vinílico.

55 La JP-A-2001-277341 (EP1120223) describe un recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección que comprende una capa de poliéster termoplástico (capa "a") y una capa de copolímero de etileno-alcohol vinílico (capa "b"), manteniéndose la capa "a" en contacto directo con ambas superficies de la capa

“b”, por lo que el copolímero de etileno-alcohol vinílico anterior es una mezcla de dos copolímeros de etileno-alcohol vinílico (b1, b2) en una relación en peso (b1/b2) que se encuentra entre 50/50 y 90/10, y cumple con las siguientes fórmulas (3) a (8):

$$25 \leq ETb1 \leq 40 \quad (3)$$

$$5 \quad 99 \leq SDb1 \quad (4)$$

$$35 \leq ETb2 \leq 48 \quad (5)$$

$$92 \leq SDb2 \leq 99 \quad (6)$$

$$4 \leq ETb2-ETb1 \leq 23 \quad (7)$$

$$1 \leq SDb1-SDb2 \leq 8 \quad (8)$$

10 donde ETb1 indica el contenido en etileno (% molar) del copolímero de etileno-alcohol vinílico (b1); SDb1 indica el grado de saponificación (%) del copolímero de etileno-alcohol vinílico (b1); ETb2 indica el contenido en etileno (% molar) del copolímero de etileno-alcohol vinílico (b2); y SDb2 indica el grado de saponificación (%) del copolímero de etileno-alcohol vinílico (b2).

15 La resistencia a la deslaminación de un recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección que comprende una capa de EVOH y una capa de PES mejora mucho por medio de las tecnologías mencionadas anteriormente en comparación con aquellas obtenidas convencionalmente. Sin embargo, hoy día, el mercado de recipientes moldeados por soplado se ha extendido más que antes y dichos recipientes se utilizan para muy diversas aplicaciones. Como consecuencia de dicho desarrollo de aplicaciones, aumentan las exigencias del recipiente moldeado por soplado en cuanto a una mejora adicional en su resistencia a la deslaminación y
20 en su transparencia.

El recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección de la presente invención es un recipiente multicapa que tiene una capa de la composición de resina de la presente invención y una capa de una resina termoplástica (T2). Así, incluso cuando un recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección está sometido a impactos y similares, se puede prevenir eficazmente la deslaminación entre una capa de la
25 composición de resina de la presente invención y una capa de una resina termoplástica (T2). Con el uso de dicha constitución, es posible proporcionar un recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección que es superior en cuanto a su transparencia y propiedades barrera al gas, así como en su resistencia a la deslaminación.

30 Como composición de resina empleada para un recipiente de moldeo por soplado y estiramiento por co-inyección se puede utilizar aquellas mencionadas anteriormente. En este caso, es deseable emplear el EVOH (F) como resina termoplástica (T1) a incorporar al EVOH modificado (C). Esta aplicación requiere particularmente transparencia y altas propiedades barrera. Por tanto, una pequeña diferencia en el contenido en etileno entre el EVOH modificado (C) y el EVOH (F) es preferente. Específicamente, la diferencia es de hasta el 2 mol%.

35 Además, el uso de la composición de resina de la presente invención puede mejorar también la moldeabilidad. Se puede valorar la moldeabilidad a partir de la aparición de la coloración en un parísón con fondo, las condiciones de aparición de geles y estrías en el parísón con fondo, así como el estado del borde, que se denominará en lo siguiente borde de ataque, de la capa de la composición de resina en la boca de un recipiente. Se representan respectivamente en la Fig. 10 y la Fig. 11 una vista esquemática de un parísón con
40 fondo con un borde de ataque en buen estado y otra que muestra parte de un parísón con fondo con un borde de ataque en mal estado. En la boca 11 del recipiente, el límite entre la parte multicapa 12 de PES/EVOH y la parte monocapa 13 de PES es el borde de ataque 14. Un estado conveniente del borde de ataque es aquel en el que la línea del borde de ataque es aproximadamente horizontal cuando el parísón con fondo se coloca con su parte inferior hacia abajo.

45 En el recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección de la presente invención, la resina termoplástica (T2) a ser laminada con la composición de resina de la presente invención no está limitada específicamente, pero preferentemente se utiliza al menos una resina seleccionada de entre el grupo consistente en poliéster, polipropileno y polietileno. Es especialmente preferente emplear como polietileno un polietileno de alta densidad.

50 Siempre que no se vea adversamente afectado el objeto de la invención, la capa de la resina termoplástica (T2) puede estar compuesta de varias capas y puede tener una capa de recuperación; pero preferentemente es una constitución en capas que comprende exclusivamente una capa de la composición de resina de la presente invención y una capa de la resina termoplástica (T2). Es especialmente preferente

una constitución en capas donde una capas de la resina termoplástica (T2) está dispuesta a cada lado de una capa de la composición de resina. Específicamente, si se designa con C una capa de la composición de resina de la presente invención y se designa con T una capa de la resina termoplástica, ejemplos de constituciones en capas adecuadas incluyen T (exterior) / C / T (interior), T (exterior) / C / T / C / T (interior) y similares. En la descripción anterior, (interior) indica la capa interior, es decir la capa en contacto con el contenido.

Al igual que el poliéster (PES) a utilizar como resina termoplástica (T2), como principales componentes se emplean polímeros de condensación que incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos o alquil ésteres de los mismos, así como dioles. En particular, es preferente un PES que incluye como componente principal tereftalato de etileno para conseguir el propósito de la presente invención. Concretamente, la proporción total entre la unidad ácido tereftálico y la unidad etilenglicol es preferentemente del 70 mol% o más, en especial del 90 mol% o más, de los moles totales de todas las unidades estructurales del PES. Si la proporción total de la unidad de ácido tereftálico y de la unidad de etilenglicol es inferior al 70 mol%, el PES resultante es amorfo, de modo que la resistencia mecánica es insuficiente. Además, cuando el PES se estira y conforma un recipiente que se rellena con el contenido y se calienta, la contracción térmica es tan grande que puede que no pueda llevar a la práctica. Además, cuando se lleva a cabo la polimerización en fase sólida para reducir los oligómeros contenidos en la resina, la resina reblandecida tiende a ser pegajosa, lo que dificulta la producción.

Si es necesario, el PES mencionado anteriormente puede contener una unidad de compuesto bifuncional distinta de la unidad de ácido tereftálico y de la unidad de etilenglicol en un rango en el que no surjan los problemas descritos anteriormente. La proporción (mol%) del mismo es preferentemente del 30 mol% o menos, en especial del 20 mol% o menos y en particular del 10 mol% o menos, de la totalidad de moles de todas las unidades estructurales de PES. Ejemplos de dicha unidad de compuesto bifuncional incluyen una unidad de ácido dicarboxílico, una unidad diol y una unidad de ácido hidroxicarboxílico. Dichas unidades de compuesto bifuncional pueden ser unidades alifáticas, alicíclicas o aromáticas. Ejemplos específicos de las mismas incluyen unidades de neopentilglicol, de ciclohexanodimetanol, de ácido ciclohexanodicarboxílico, de ácido isoftálico y de ácido naftalendicarboxílico.

Entre ellas, la unidad de ácido isoftálico es ventajosa, ya que el PES resultante proporciona un amplio rango de condiciones en las cuales se pueden producir buenos productos y se proporciona una alta capacidad de moldeo. Esto resulta en una velocidad reducida de producción defectuosa. Ello es ventajoso también en referencia a que se evita que el artículo moldeado blanquee debido a la velocidad de cristalización limitada. Son preferentes también las unidades 1,4-ciclohexanodimetanol y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, debido a que el artículo moldeado resultante tiene una resistencia aún mejor contra los golpes. La unidad ácido naftalendicarboxílico es también preferente en lo que el PES resultante tiene una alta temperatura de transición vítrea y se mejora la resistencia térmica, pudiéndose proporcionar la capacidad de absorber la radiación ultravioleta. Esto es particularmente útil cuando el contenido es susceptible de degradación por radiación ultravioleta. Por ejemplo, es especialmente útil cuando el contenido es susceptible de degradación tanto por oxidación como por radiación ultravioleta, por ejemplo en el caso de la cerveza.

En caso de utilizar un catalizador de policondensación durante la producción del PES, se puede utilizar un catalizador de los habitualmente empleados para la producción de PES. Ejemplos de éstos incluyen: compuestos de antimonio tal como trióxido de antimonio; compuestos de germanio tal como dióxido de germanio, tetraetóxido de germanio y tetra-n-butóxido de germanio; compuestos de titanio tal como tetrametóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetra-n-propóxido de titanio, tetrakispropóxido de titanio y tetrabutóxido de titanio; y compuestos de estaño tal como dilaurato de di-n-butilestaño, óxido de di-n-butilestaño y diacetato de dibutilestaño. Estos catalizadores se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más. La cantidad de catalizador de policondensación empleado preferentemente es del 0,002 al 0,8% en peso con respecto al ácido dicarboxílico.

Entre ellos, son preferentes los compuestos de antimonio si se considera el coste del catalizador, siendo especialmente preferente el trióxido de antimonio. Por otra parte, los compuestos de germanio son preferentes en lo respecta a que el PES resultante tiene un buen tono de color, siendo el dióxido de germanio especialmente preferente. En cuanto a la moldeabilidad, se prefieren los compuestos de germanio a los compuestos de antimonio. El PES obtenido por reacción de polimerización con un compuesto de antimonio como catalizador posee una velocidad de cristalización más alta que cuando se utiliza un compuesto de germanio como catalizador. Esto significa que, en el caso de utilizar un compuesto de antimonio, la cristalización tiende a continuar fácilmente mediante calentamiento durante el moldeo por inyección o por soplado. Es probable que las botellas resultantes presenten blanqueo y tengan poca transparencia. El grado de orientación por estiramiento puede reducirse también y puede que no se obtenga la forma pretendida para las botellas moldeadas. Esto reduce el rango de condiciones en las que se pueden producir buenos productos, lo que tiende a aumentar la velocidad de producción de productos defectuosos.

En particular, cuando se utiliza como PES empleado para la presente invención tereftalato de polietileno, que no contiene ningún componente copolimerizado excepto para las unidades de dietilenglicol como subproducto, preferentemente se utiliza un compuesto de germanio como catalizador para anular la velocidad de cristalización cuando se produce el PES.

- 5 El método para producir el recipiente moldeado por soplado y co-inyección de la presente invención que incluye al menos una capa realizada con la composición de resina de la presente invención y al menos una capa de PES no está definido específicamente. En el moldeo por soplado y co-inyección, el recipiente se produce sometiendo un precursor (parisón) del recipiente obtenido mediante moldeo por co-inyección a un moldeo por soplado y estiramiento.
- 10 En el moldeo por co-inyección, en general, las resinas que constituyen cada capa de la estructura multicapa son guiadas hacia unas boquillas concéntricas desde dos o más cilindros de inyección y se inyectan en un solo molde simultánea o alternativamente en tiempos no sincronizados, y se realiza una operación de fijación para el moldeo. Por ejemplo, los parisones se producen, sin limitarse a, mediante los siguientes métodos: (1)
- 15 en primer lugar se inyecta la capa de PES para las capas interior y exterior y después se inyecta una composición de resina para la capa intermedia, para producir un recipiente tricapa PES/composición de resina/PES; o (2) en primer lugar se inyecta la capa de PES para las capas interior y exterior, después se inyecta una composición de resina mientras, al mismo tiempo o después de la inyección de la composición de resina, se vuelve a inyectar una capa de PES, para producir un recipiente de cinco capas PES/ composición de resina/PES/ composición de resina/PES. Además, en la constitución en capas mencionada anteriormente,
- 20 se puede colocar, si es necesario, una capa de resina adhesiva entre la capa de composición de resina y la capa de PES.

Un recipiente multicapa que contiene al menos una capa que comprende la composición de resina y al menos una capa de PES, que es una de las realizaciones preferentes de la presente invención, tiene una alta transparencia y es excelente en su capacidad para mantener la calidad de su contenido. Por tanto, es muy

25 adecuado para el envasado de alimentos y similares. Con respecto a la estructura en capas del recipiente multicapa, se puede proporcionar una capa de resina adhesiva entre la capa de composición de resina y la capa de PES tal como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, el recipiente multicapa en el que las capas de PES están en contacto directo con ambas superficies de la capa de la composición de resina es particularmente preferente, debido a que aporta hasta un punto suficiente las siguientes ventajas de la presente invención: se puede obtener mayor transparencia y la resistencia a la deslaminación por impacto

30 entre la capa de la composición de resina y la capa de PES es excelente.

Con respecto a las condiciones para el moldeo por inyección, el PES se inyecta preferentemente a una temperatura en el rango de 250 a 330°C, particularmente de 270 a 320°C, especialmente de 280 a 310°C. Si

35 la temperatura de inyección para el PES es inferior a 250°C, el PES no se funde lo suficiente y los artículos moldeados resultantes pueden tener sustancias no fundidas ("ojos de pescado"), por lo que su aspecto puede empeorar, lo que, además, puede provocar la degradación de la resistencia mecánica de los artículos moldeados. En algunos casos extremos, el par del husillo para la inyección de la composición resinosa puede aumentar, de modo que la máquina de moldeo puede tener funcionamientos operacionales defectuosos. Si la temperatura de inyección para el PES sobrepasa los 330°C, el PES se puede descomponerse, lo que puede

40 conducir a una reducción del peso molecular y, por tanto, la resistencia mecánica de los artículos moldeados puede verse reducida. Además, la descomposición del PES emite ciertos vapores de acetaldehído y similares y las propiedades de los materiales con que se rellenan los artículos moldeados pueden empeorar. Además, los oligómeros que resultan de la descomposición del PES pueden contaminar significativamente el molde y los artículos moldeados resultantes pueden tener mal aspecto.

45 La composición de resina se inyecta preferentemente a una temperatura en el rango de 160 a 240°C, particularmente de 175 a 230°C y especialmente de 185 a 225°C. Si la temperatura de inyección para la composición de resina es inferior a 160°C, la composición de resina no está suficientemente fundida y los artículos moldeados resultantes pueden tener sustancias no fundidas ("ojos de pescado"), por lo que su aspecto puede empeorar. En algunos casos extremos, el par del husillo para la inyección de la composición resinosa puede aumentar, de modo que la máquina de moldeo puede tener funcionamientos operacionales defectuosos. Por otra parte, si la temperatura de inyección para la composición de resina sobrepasa los

50 250°C, se puede producir el deterioro de la composición de resina, de modo que las propiedades barrera al gas de la composición de resina pueden verse degradadas. Además, los artículos moldeados pueden cambiar de color desfavorablemente y contener materiales gelificados y, por tanto, el aspecto de los artículos moldeados resultantes puede ser malo. Además, la fluencia se verá desordenada o bloqueada por un gas de descomposición y por los materiales gelificados, de modo que la capa de la composición de resina puede tener zonas defectuosas. En algunos casos extremos, los materiales gelificados pueden imposibilitar continuar la operación de moldeo por inyección. Para anular el progreso de oxidación de la composición durante la fusión, preferentemente se sella la tolva de alimentación con nitrógeno.

55

La temperatura de las piezas del canal de colada caliente por las que pasan el PES y la composición de resina se encuentra preferentemente en el rango de 220 a 300°C, particularmente de 240 a 280°C, especialmente de 250 a 270°C. Si la temperatura de las piezas del canal de colada caliente es inferior a 220°C, el PES se cristaliza y se solidifica en las piezas del canal de colada caliente. Si así ocurre, la operación de moldeo puede resultar difícil. Si la temperatura de las piezas del canal de colada caliente sobrepasa los 300°C, la composición de resina se deteriora, de modo que las propiedades barrera al gas de la composición de resina pueden verse degradadas. Además, los artículos moldeados pueden cambiar de color desfavorablemente y contener materiales gelificados y, por tanto, el aspecto de los artículos moldeados resultantes puede ser malo. Además, la fluidez se verá desordenada o bloqueada por el gas de descomposición y por los materiales gelificados, de modo que la capa de la composición de resina puede tener zonas defectuosas. En algunos casos extremos, los materiales gelificados pueden imposibilitar continuar la operación de moldeo por inyección.

La temperatura del molde se encuentra preferentemente en el rango de 0 a 70°C, particularmente de 5 a 50°C y especialmente de 10 a 30°C. Con ello, se puede evitar la cristalización del PES y del EVOH modificado (C) o de la resina termoplástica (T1) de los parisones, estirándose uniformemente, de modo que se pueden obtener artículos moldeados con mejor resistencia a la deslaminación, transparencia y que conservan la forma. Si la temperatura del molde es inferior a 0°C, el rocío formado alrededor del molde puede empeorar el aspecto de los parisones y, por tanto, puede que no se obtengan buenos artículos moldeados. Por otra parte, si la temperatura del molde es superior a 70°C, no se evitará la cristalización del PES, del EVOH modificado (C) o de la resina termoplástica (T1) que constituyen el parison y éste no podrá estirarse uniformemente. Como consecuencia, el artículo moldeado a obtener tendrá una resistencia reducida a la deslaminación, así como una menor transparencia. Además, será difícil obtener un artículo moldeado con una forma deseada.

El espesor total del parison así obtenido se encuentra preferentemente en el rango de 2 a 5 mm, y el espesor total de la capa o capas de la composición de resina de la presente invención se sitúa preferentemente en el rango de 10 a 500 µm en total.

El parison mencionado anteriormente se encuentra directamente en su estado de alta temperatura o, después que ha sido recalentado con un medio de calentamiento tal como un calentador de bloque, de infrarrojo o similar, se transfiere a la siguiente etapa de estiramiento y soplado. En la etapa de estiramiento y soplado, el parison calentado se estira de una a cinco veces en la dirección de la máquina y, a continuación, se sopla de una a cuatro veces con aire comprimido o similar, para poder producir el recipiente multicapa moldeado por soplado e inyección de la presente invención. La temperatura del parison se encuentra preferentemente en el rango de 75 a 150°C, en especial de 85 a 140°C, en particular de 90 a 130°C y de forma especialmente preferente de 95 a 120°C. Si la temperatura del parison sobrepasa 150°C, el PES cristaliza fácilmente, de modo que el recipiente resultante se blanquea y su aspecto puede resultar desfavorable. Además, la deslaminación del recipiente por estiramiento y soplado aumentará desfavorablemente. Por otra parte, si la temperatura del parison es inferior a 75°C, se puede cuartear y tener un color perla, de modo que se puede perder toda transparencia.

El espesor total del cuerpo del recipiente multicapa así obtenido de la presente invención se encuentra generalmente en el rango de 100 a 2.000 µm, preferentemente de 150 a 1.000 µm, y puede variar dependiendo de su uso. En este caso, el espesor total de la capa de la composición de resina de la presente invención se sitúa preferentemente en el rango de 2 a 200 µm, especialmente de 5 a 100 µm.

De la forma descrita anteriormente, se puede obtener un recipiente multicapa compuesto por una capa de la composición de resina de la presente invención y una capa de PES, lo cual representa una realización preferente de la presente invención. Los recipientes presentan una alta transparencia y también excelentes propiedades barrera a los gases. Por tanto, los recipientes son adecuados para materiales de envasado susceptibles de degradación en presencia de oxígeno, tales como alimentos y medicamentos. En especial, se pueden utilizar adecuadamente como recipientes para bebidas tales como cerveza.

Además, otra realización preferente de la presente invención consiste en un recipiente multicapa que incluye al menos una capa de la composición de resina de la presente invención y al menos una capa de polipropileno. Como polipropileno para ser empleado en la presente invención se pueden utilizar copolímeros aleatorios o en bloque con otro compuesto de olefina, tal como etileno o similar, además del homopolipropileno. Entre ellos, los copolímeros con etileno son preferentes desde el punto de vista de la transparencia y aspecto exterior de los productos moldeados. Además, el índice de fusión del polipropileno se sitúa preferentemente entre 0,1 y 100 g/10 min (a 230°C bajo una carga de 2.160 g), en particular entre 0,2 y 50 g/10 min y especialmente entre 0,5 y 20 g/10 min.

En cuanto a las condiciones para el moldeo por inyección, la temperatura de moldeo del polipropileno se encuentra preferentemente en el rango de 180 a 250°C y especialmente de 200 a 250°C desde el punto de vista de la fluidez del polipropileno en su fusión así como del aspecto y la resistencia del recipiente a obtener.

Las condiciones de producción empleadas para producir el parísón multicapa que incluye una capa de polipropileno y una capa de la composición de resina de la presente invención, así como las condiciones de producción empleadas para el moldeo por estiramiento y soplado del parísón multicapa, son las mismas que aquellas empleadas en la producción de un recipiente moldeado por soplado y co-inyección que incluye una
5 capa de PES y una capa de la composición de resina de la presente invención descritas anteriormente.

El recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección así obtenido de la presente invención que incluye una capa de polipropileno y una capa de la composición de resina de la presente invención es superior en cuanto a la conservación del sabor, resistencia a los disolventes orgánicos y resistencia a la
10 deslaminación. Este recipiente multicapa es adecuado para almacenar diversos contenidos durante largo tiempo y es útil como recipiente para almacenar bebidas, incluyendo té rojo, comúnmente llenado en caliente, alimentos, productos cosméticos, muestras de sangre y similares.

También en el caso de una composición de resina obtenida por un tratamiento de reticulación dinámica (composición de resina reticulada dinámicamente), que es otra realización de la presente invención, ésta se puede emplear como material de moldeo a la vez que se conforma previamente en una forma deseada, tal como un pellet o un polvo. Debido a que la composición de resina reticulada dinámicamente de la presente
15 invención tiene termoplasticidad, puede moldearse o producirse utilizando un moldeo convencional o un método de procesado y moldeo o en un equipo de procesado habitual para las resinas termoplásticas. Como método de moldeo o procesado, se puede aplicar cualquier método, tal como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, por compresión, por soplado, con calandria y moldeo en vacío. Los artículos moldeados que comprenden la resina reticulada dinámicamente de la presente invención producidos por estos métodos incluyen aquellos que adoptan varias formas, tales como tuberías, láminas, películas, discos, anillos, bolsas,
20 botellas, cuerdas y fibras. Las estructuras compuestas o laminadas hechas de la composición y otros materiales también están incluidas. La adopción de un laminado de la composición y otro material hace posible introducir características de los "otros materiales", por ejemplo resistencia a la humedad y propiedades mecánicas.

En los artículos moldeados que comprenden al menos una capa de la composición de resina reticulada dinámicamente de la presente invención y al menos una capa de otro material, el otro material se puede seleccionar adecuadamente de acuerdo con las propiedades requeridas y las aplicaciones a que se destina. Ejemplos de estos otros materiales incluyen resinas termoplásticas tales como poliolefinas (por ejemplo polietileno de alta densidad, de densidad media, de baja densidad, polietileno de baja densidad lineal, copolímeros de etileno-propileno, polipropileno), ionómeros, copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno-éster de ácido acrílico (EEA), poliestireno (PS), resina de cloruro de vinilo (PVC) y resina de cloruro de vinilideno (PVDC).
30

En los artículos moldeados que tienen esta estructura laminada, puede existir una capa adhesiva entre una capa de la una capa de la composición de resina reticulada dinámicamente de la presente invención y una capa sustrato de otro material. La existencia de la capa adhesiva resulta en una unión firme de la capa de la capa de la composición de resina reticulada dinámicamente de la presente invención y la capa sustrato del otro material que están dispuestas a ambos lados de la misma. Ejemplos de adhesivos adecuados en la capa adhesiva incluyen polímeros basados en dienos modificados con anhídridos de ácido; poliolefinas
40 modificadas con anhídridos de ácido; y mezclas de polioles macromoleculares (por ejemplo un poliésterpoliol obtenido mediante policondensación de un compuesto glicol, como etilenglicol y propilenglicol, con un ácido dibásico, como ácido adípico; y un producto parcialmente saponificado de un copolímero de acetato de vinilo y cloruro de vinilo) y compuestos poliisocianato (por ejemplo un producto de reacción en una proporción molar de 1:2 de un compuesto glicol tal como 1,6-hexametilenglicol con un compuesto diisocianato tal como 2,4-tolilendiisocianato; y un producto de reacción en una proporción molar de 1:3 de un compuesto triol tal como trimetilolpropano con un compuesto diisocianato tal como 2,4-tolilendiisocianato). Para la formación de la estructura laminada se pueden emplear métodos conocidos, como coextrusión, coinyección y revestimiento por extrusión.
45

Los artículos moldeados que comprenden la composición de resina reticulada dinámicamente de la presente invención tienen unas propiedades barrera superiores frente a gases, líquidos orgánicos, etc., como una mayor flexibilidad. Por tanto pueden emplearse en la forma de artículos de necesidad diaria, como materiales de envasado y partes de máquinas, y similares. Ejemplos de aplicaciones donde las características de la composición de resina reticulada dinámicamente de la presente invención han demostrado ser particularmente efectivas incluyen materiales de envasado para alimentos y bebidas, contenedores y
55 envases para contenedores. En los artículos moldeados para su uso en estas aplicaciones, la composición de resina sólo debe tener al menos una capa. Los artículos moldeados pueden seleccionarse adecuadamente de entre aquellos que tienen una estructura monocapa de la composición de resina y entre aquellos que tienen una estructura laminada compuesta por al menos una capa de la composición de resina y al menos una capa de otro material. Los materiales de envasado mencionados para alimentos y bebidas, contenedores y envases para contenedores son excelentes en su capacidad para preservar sus contenidos durante mucho
60

tiempo, ya que pueden evitar la permeación de oxígeno gas de la atmósfera y de componentes volátiles presentes en los contenidos.

Los artículos moldeados que comprenden la composición de resina reticulada dinámicamente de la presente invención puede reutilizarse mediante fusión en el momento de su desecho.

5 Breve Descripción de las Figuras

- Fig. 1: vista esquemática de la constitución de la extrusora utilizada para la producción de EVOH modificados (C) en los Ejemplos de síntesis 1, 5, 6 y 7.
- Fig. 2: vista esquemática de la constitución de la extrusora utilizada para la producción de los EVOH modificados (C) en los Ejemplos de síntesis 2, 3 y 4.
- 10 Fig. 3: es un gráfico ¹H-NMR del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 1.
- Fig. 4: es un gráfico ¹H-NMR de 1-isopropoxi-2-trifluoroacetoxibutano, que es uno de los compuestos modelo.
- Fig. 5: gráfico ¹H-NMR de 1-(1-isopropoxi-2-butoxi)-2-trifluoroacetoxi-butano, que es uno de los compuestos modelo.
- 15 Fig. 6: gráfico ¹H-NMR del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 5.
- Fig. 7: gráfico ¹H-NMR de 1-isopropoxi-2,3-ditri-fluoroacetoxipropano, que es uno de los compuestos modelo.
- Fig. 8: gráfico ¹H-NMR del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 3.
- Fig. 9: diagrama que muestra el croquis del proceso de fabricación de un material de envasado superficial.
- 20 Fig. 10: vista esquemática que muestra parte de un parísón con fondo que tiene un borde de ataque en buen estado.
- Fig. 11: vista esquemática que muestra parte de un parísón con fondo que tiene un borde de ataque en mal estado.
- 25 Fig. 12: muestra la apertura de líquido con una anilla de tirar moldeada por inyección en el Ejemplo 26.
- Fig. 13: muestra la tapa de un contenedor moldeada por inyección en el Ejemplo 30.

Los números de las figuras se explican a continuación:

- 1 Calentador de precalentamiento
- 30 2 Molde superior
- 3 Película multicapa
- 4 Material de tapa
- 5 Contenido (lonchas de jamón)
- 6 Sellador térmico
- 35 7 Molde inferior
- 8, 9 Tubo de vacío
- 10 Mesa para el sellador térmico
- 11 Apertura del contenedor
- 12 Parte multicapa PES/EVOH
- 40 13 Parte monocapa PES
- 14 Borde de ataque
- 15 Apertura para líquidos con una anilla de tirar
- 16 Anilla
- 17 Unión de anilla y tapón
- 45 18 Parte de pared delgada para dotar de facilidad de apertura
- 19 Tapa
- 20 Apertura de líquidos
- 21 Bisagra
- 22 Tapa
- 50 23 Tapa de contenedor
- 24 Canal de tornillo

Mejor Forma de Realización de la Invención

55 Se describe ahora de forma más detalladamente la invención con referencia a los siguientes Ejemplos, aunque estos Ejemplos no deben interpretarse como limitativos de la invención en absoluto. Los análisis con respecto al EVOH (A) y al EVOH modificado (C), al EVOH (F) y a la composición de resina se realizaron de acuerdo con los siguientes métodos.

- (1) Contenido en etileno y grado de saponificación del EVOH (A) y del EVOH (F)

El contenido en etileno y el grado de saponificación del EVOH se calcularon en base al gráfico obtenido por ¹H-NMR (resonancia magnética nuclear) medida por medio de un sulfóxido de dimetilo deuterizado como disolvente (se utilizó para la medición un "Modelo JNM-GX-500" fabricado por JEOL Ltd.).

(2) Viscosidad intrínseca del EVOH (A)

- 5 Se pesaron con precisión 0,20 g de gránulos secos de EVOH (A) seco. Se disolvieron los gránulos en 40 ml de fenol acuoso (agua/fenol = 15/85: relación en peso) mediante calentamiento a 60°C durante 3-4 horas y después se midieron con un viscosímetro Ostwald (hasta = 90 s) a una temperatura de 30°C. Se determinó la viscosidad intrínseca $[\eta]$ a partir de la siguiente fórmula:

$$[\eta] = (2 \times (\eta_{sp} - L\eta_{rel}))^{1/2} / C \text{ (l/g)}$$

- 10 $\eta_{sp} = t/t_0 - 1$ (viscosidad específica)

$\eta_{rel} = t/t_0$ (viscosidad relativa)

C: concentración de EVOH (g/l)

t₀: Momento en el que un producto control (fenol acuoso) pasa por el viscosímetro

t: Momento en el que la solución de fenol acuoso que contiene una muestra disuelta pasa por el viscosímetro

- 15 (3) Cuantificación del contenido en ácido acético del EVOH (A) y del EVOH (F)

En 100 ml de agua de intercambio iónico se añadieron 20 g de gránulos secos de EVOH (A) como control y se calentó y extrajo la mezcla a 95°C durante 6 horas. Se sometió el extracto a valoración de neutralización con una disolución acuosa de NaOH 1/50N utilizando fenolftaleína como indicador. Así, se determinó el contenido en ácido acético.

- 20 (4) Cuantificaciones de los iones Na, K, Mg y Ca en el EVOH (A), el EVOH modificado (C) y el EVOH (F)

En 50 ml de una disolución de ácido clorhídrico acuoso 0,01N se añadieron 10 g de gránulos secos de EVOH (A) o EVOH modificado (C) como muestra y se agitó la mezcla a 95°C durante 6 horas. La solución resultante después de la agitación se analizó de forma cuantitativa mediante cromatografía iónica y se determinó la cantidad de iones Na, K, Mg y Ca. La columna utilizada fue una ICS-C25 fabricada por Yokogawa Electric Corporation y el eluyente era una disolución acuosa que contenía 5,0 mM de ácido tartárico y 1,0 mM de ácido 2,6-piridindicarboxílico. Para las cuantificaciones, se emplearon curvas de calibración preparadas para disoluciones acuosas de cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio y cloruro de calcio.

- 30 (5) Cuantificaciones del ión fosfato y del ión sulfonato de trifluorometano en EVOH (A), EVOH modificado (C) y el EVOH (F)

En 50 ml de una disolución de ácido clorhídrico acuoso 0,01N se añadieron 10 g de gránulos secos de EVOH (A) o EVOH modificado (C) como muestra y se agitó la mezcla a 95°C durante 6 horas. La solución resultante después de la agitación se analizó de forma cuantitativa mediante cromatografía iónica y se determinaron las cantidades de ión fosfato e ión sulfonato de trifluorometano. La columna utilizada fue una ICS-A23 (de Yokogawa Electric Corporation), para lo cual el eluyente empleado era una disolución acuosa que contenía 2,5 mM de carbonato de sodio y 1,0 mM de bicarbonato de sodio. Para las cuantificaciones, se emplearon curvas de calibración preparadas para disoluciones acuosas de dihidrogenofosfato de sodio y sulfonato de trifluorometano de sodio.

- 35 (6) Cuantificación de los iones zinc e ytrio en EVOH modificado (C)

- 40 En 50 ml de una disolución de ácido clorhídrico acuoso 0,01N se añadieron 10 g de gránulos secos de EVOH modificado (C) como muestra y se agitó la mezcla a 95°C durante 6 horas. La solución acuosa después de la agitación se analizó mediante análisis de emisión de ICP. El aparato utilizado fue un Optima 4300DV de Perkin-Elmer Inc. Como longitud de onda de medición se utilizó 206,20 nm para el ión zinc y 360,07 nm para el ión ytrio. Para las cuantificaciones, se emplearon curvas de calibración preparadas para soluciones estándar de zinc e ytrio, ambas comerciales.

- 45 (7) Puntos de fusión del EVOH (A), del EVOH modificado (C) y del EVOH (F)

- 50 Las mediciones de los puntos de fusión del EVOH (A) y del EVOH modificado (C) se llevaron a cabo de acuerdo con JIS K7121 utilizando un calorímetro de exploración diferencial (DSC) Modelo RDC220/SSC5200H (fabricado por Seiko Instruments & Electronics Ltd.). Para la calibración de temperaturas se utilizaron indio y plomo.

(8) Velocidades de flujo de fusión (MFR) del EVOH (A), del EVOH modificado (C), del EVOH (F) y de la composición de resina

Las velocidades de flujo se midieron con un indexador de mezcla L244 (fabricado por Takara Industry). Concretamente, para la medida (EVOH (A), EVOH modificado (C), EVOH (F) o composición de resina), se cargaron en un cilindro de diámetro interno 9,55 mm y longitud 162 mm laminillas de resina y se fundieron a 190°C (en el Ejemplo 10, a 210°C). A la resina fundida resultante se aplicó uniformemente una carga de un émbolo con un peso de 2.160 g y un diámetro de 9,48 mm, con lo que se extrusionó saliendo la resina del cilindro a través de un orificio central del mismo de 2,1 mm de diámetro, calculándose la velocidad de flujo (g/10 min) de la resina fundida durante la extrusión. La medida se utilizó como velocidad de flujo en fundido de la resina (MFR).

Ejemplo de síntesis 1

100 partes en peso de gránulos hidratados (contenido en agua: un 130% (base seca)) de un copolímero de etileno-alcohol vinílico con un contenido en etileno del 32% molar, un grado de saponificación del 99,6% y una viscosidad intrínseca de 0,0882 l/g se sumergieron y agitaron en 370 partes en peso de una solución acuosa que contenía ácido acético y dihidrogenofosfato de potasio en cantidades de 0,1 g/l y 0,044 g/l respectivamente, a 25°C durante 6 horas. Los gránulos obtenidos se secaron a 105°C durante 20 horas, lo que resultó en gránulos secos de EVOH. Los gránulos secos de EVOH tenían un contenido en potasio de 8 ppm (en términos de elemento metálico), un contenido en ácido acético de 53 ppm, un contenido en compuesto de ácido fosfórico de 20 ppm (en términos del grupo fosfato) y un contenido en sal de metal alcalinotérreo de 0 ppm. Además, los gránulos secos tenían una MFR de 8 g/10 minutos (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g). El EVOH así obtenido se empleó como EVOH (A). Además, se utilizó 1,2-epoxibutano como compuesto epoxi monofuncional (B) con un peso molecular no superior a 500.

Por medio de una extrusora TEM-35BS (\varnothing de 37 mm, L/D = 52,5) fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd., se dispuso un montaje de tornillos, venteos y una entrada de compresión tal como se muestra en la Fig. 1. El barril C1 se enfrió con agua. Los barriles C2-C3 se establecieron a 200°C y los barriles C4-C15 se fijaron a 240°C. La extrusora funcionó a una velocidad de rotación de los tornillos de 400 rpm. Se alimentó el EVOH (A) desde un orificio de alimentación de resina de C1 a una velocidad de 11 kg/h y se fundió. Después, se eliminó el agua y el oxígeno mediante venteo 1 y se suministró 1,2-epoxibutano por una entrada de compresión de C9 a una velocidad de 2,5 kg/h (presión durante la alimentación: 6 MPa). A continuación, se eliminó el 1,2-epoxibutano no reaccionado por venteo 2 y así se obtuvo un EVOH modificado (C). El EVOH modificado (C) obtenido tenía una MFR de 2,5 g/10 minutos (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g) y un punto de fusión de 141°C.

La estructura química del EVOH modificado (C) así obtenido, modificado con 1,2-epoxibutano, se determinó mediante la trifluoroacetilación del EVOH modificado (C) y sometiéndolo después a las mediciones de NMR de acuerdo con los siguientes procedimientos. En ese momento, se prepararon los compuestos modelo que se muestran más abajo y los picos en el gráfico de mediciones de NMR del EVOH modificado (C) se compararon con las gráficas de mediciones NMR de los compuestos modelo.

(1) Trifluoroacetilación y mediciones NMR del EVOH modificado (C)

El copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) preparado anteriormente se pulverizó con un tamaño de partículas no superior a 0,2 mm y 1 g de este polvo se colocó en un matraz de tipo ovalado de 100 ml. Además, se añadieron 20 g de diclorometano y 10 g de anhídrido trifluoroacético y se agitaron a temperatura ambiente. Cuando había transcurrido ya una hora desde el inicio de la agitación, el polímero se disolvió completamente. Después de otra agitación durante una hora desde la disolución completa del polímero, se eliminó el disolvente en un evaporador rotativo. El copolímero de etileno-alcohol vinílico trifluoroacetilado modificado resultante (C) se disolvió a una concentración de 2 g/l en un disolvente mixto de cloroformo deuterizado y anhídrido trifluoroacético (cloroformo deuterizado/anhídrido trifluoroacético = 2/1 (relación en peso)) y se sometió a medida $^1\text{H-NMR}$ a 500 MHz utilizando tetrametilsilano como estándar interno. El gráfico NMR obtenido se muestra en la Fig. 3.

(2) Síntesis de 1-isopropoxi-2-butanol y 1-(1-isopropoxi-2-butoxi)-2-butanol

En un matraz separable de 1 l provisto de agitador y condensador, se introdujeron 180 g de isopropanol y 216 g de epoxibutano. Tras cargarlo con nitrógeno, se añadieron 1,6 de sodio y se sometió a reflujo durante 16 horas. Después de la adición de 5 g de ácido fosfórico a la mezcla, se obtuvo 1-isopropoxi-2-butanol (punto de ebullición: 100°C/120 mmHg) y 1-(1-isopropoxi-2-butoxi)-2-butanol (punto de ebullición: 105°C/50 mmHg) mediante destilación fraccionada a presión reducida. El 1-isopropoxi-2-butanol así obtenido es un compuesto modelo en el caso en que una molécula de 1,2-epoxibutano se somete a reacción con un grupo hidroxilo de EVOH y el 1-(1-isopropoxi-2-butoxi)-2-butanol es un compuesto modelo en el caso en que dos o más moléculas de 1,2-epoxibutano se someten a reacción con un grupo hidroxilo de EVOH.

3) Síntesis y medidas NMR del 1-isopropoxi-2-trifluoroacetoxibutano

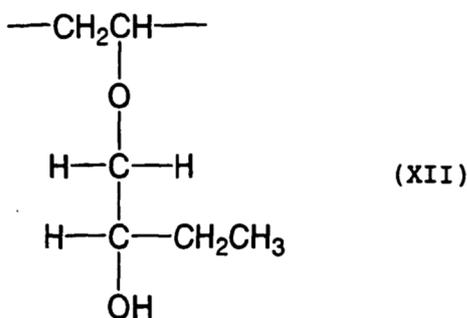
Tras haber introducido 530 mg del 1-isopropoxi-2-butanol preparado anteriormente y 5 g de diclorometano en un matraz de tipo ovalado de 20 ml, se añadieron 1,7 g de anhídrido trifluoroacético. Después de agitar a temperatura ambiente durante una hora, se eliminó el disolvente utilizando un evaporador rotativo. El 1-isopropoxi-2-trifluoroacetoxibutano resultante se sometió a medición $^1\text{H-NMR}$ a 500 MHz empleando como disolvente un disolvente mixto de cloroformo deuterizado y anhídrido trifluoroacético (cloroformo deuterizado/anhídrido trifluoroacético = 2/1 (relación en peso)). El gráfico de mediciones NMR obtenido se muestra en la Fig. 4.

(4) Síntesis y medidas NMR del 1-(1-isopropoxi-2-butoxi)-2-trifluoroacetoxi-butano

Tras haber introducido 820 mg del 1-(1-isopropoxi-2-butoxi)-2-butanol preparado anteriormente y 5 g de diclorometano en un matraz de tipo ovalado de 20 ml, se añadieron 1,7 g de anhídrido trifluoroacético. Después de agitar a temperatura ambiente durante una hora, se eliminó el disolvente utilizando un evaporador rotativo. El 1-isopropoxi-2-trifluoroacetoxibutano resultante se sometió a medición $^1\text{H-NMR}$ a 500 MHz empleando como disolvente un disolvente mixto de cloroformo deuterizado y anhídrido trifluoroacético (cloroformo deuterizado/anhídrido trifluoroacético = 2/1 (relación en peso)). El gráfico NMR obtenido se muestra en la Fig. 5.

(5) Análisis de los gráficos NMR

Como es obvio a partir de la Fig. 4, aparecía una señal debida a los protones del metilo en el rango de $\delta = 0,8-1,1$ ppm en la $^1\text{H-NMR}$ del 1-isopropoxi-2-trifluoroacetoxibutano. Además, como se desprende de la Fig. 5, aparecían dos señales debidas a los protones de metilo en el rango de $\delta = 0,8-1,1$ ppm en la $^1\text{H-NMR}$ de 1-(1-isopropoxi-2-butoxi)-2-trifluoroacetoxibutano. Por otra parte, como se muestra en la Fig. 3, en el EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 1 aparecía una señal debida a los protones de metilo en el rango de $\delta = 0,8-1,1$ ppm; el EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 1 tenía claramente la unidad estructural (XII) que se muestra a continuación.



25

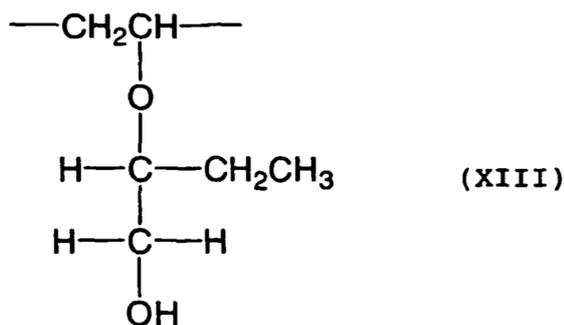
En cuanto a la estructura química en el EVOH modificado (C), modificado con 1,2-epoxibutano, se determinó el contenido de cada unidad estructural mostrado más adelante.

w: Contenido en etileno (% molar):

x: Contenido (% molar) en unidad de alcohol vinílico no modificado

30 y: Unidad estructural (% molar) representada por la fórmula (XII) mostrada anteriormente

z: Unidad estructural (% molar) representada por la fórmula (XIII) mostrada más abajo.



Existen relaciones representadas por las siguientes ecuaciones (1)-(4) para los w a z definidos anteriormente.

$$\begin{aligned}
 4w + 2x + 4y + 4z &= A & (1) \\
 3y + 2z &= B & (2) \\
 2z &= C & (3) \\
 x + y &= D & (4)
 \end{aligned}$$

- 5 Se debe observar que en las ecuaciones (1)-(4), cada una de A a D es un valor integral de la(s) señal(es) detectada(s) en el rango mostrado más abajo en las mediciones $^1\text{H-NMR}$ del EVOH modificado (C).

A: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 1,1-2,4$ ppm

B: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 3,1-3,8$ ppm

C: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 4,1-4,5$ ppm

- 10 D: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 4,8-5,5$ ppm

A partir de las ecuaciones (1)-(4), el contenido en etileno del EVOH modificado (C) se determina como sigue:

Contenido en etileno (mol%) del EVOH modificado (C)

$$= \{w / (w + x + y + z)\} \times 100$$

$$= \{(3A - 2B - 4C - 6D) / (3A - 2B + 2C + 6D)\} \times 100$$

- 15 De forma similar, el contenido de unidad estructural (I) en el EVOH modificado (C) se determina como sigue:

Contenido (mol%) de unidad estructural (I) en el EVOH modificado (C)

$$= \{(y + z) / (w + x + y + z)\} \times 100$$

$$= \{(4B + 2C) / (3A - 2B + 2C + 6D)\} \times 100$$

- 20 El EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo de síntesis 1 tenía un contenido en etileno del 32 mol% y un contenido de unidad estructural (I) del 4,8 mol%. El método de producción y las características del EVOH modificado (C) resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo de síntesis 2

- En una bolsa de polietileno se introdujeron 5 kg de pellets de un EVOH con un contenido en etileno del 44 mol%, un grado de saponificación del 99,8%, una viscosidad intrínseca de 0,096 l/g y una MFR de 5 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) {contenido en ácido acético: 53 ppm, contenido en sodio: 1 ppm en términos de elemento metálico, contenido en potasio: 8 ppm en términos de elemento metálico, contenido en compuesto de ácido fosfórico: 20 ppm en términos del grupo fosfato}. Después, se preparó una solución acuosa mediante la disolución de 27,44 g (0,125 mol) de dihidrato de acetato de zinc y 15 g (0,1 mol) de ácido trifluorometanosulfónico en 500 g de agua. Se añadió la solución acuosa al EVOH en una bolsa. El EVOH, al que se había añadido una solución de catalizador de la forma descrita anteriormente, se calentó a 90°C durante 5 horas bajo agitación ocasional, estando cerrada la boca de la bolsa. Así, el EVOH se impregnó con la solución de catalizador. El EVOH resultante se secó a 90°C al vacío para producir un EVOH que incluía un catalizador (D) que contenía un ión zinc.

- 35 Como EVOH (A) se utilizó una mezcla obtenida por mezcla en seco de 10 partes en peso del EVOH que incluía un catalizador (D) conteniendo el ión zinc con 90 partes en peso del EVOH con un contenido en etileno del 44% molar, un grado de saponificación del 99,8% y una MFR de 5 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) {contenido en ácido acético: 53 ppm, contenido en sodio: 1 ppm en términos de elemento metálico, contenido en potasio: 8 ppm en términos de elemento metálico, contenido en compuesto de ácido fosfórico: 20 ppm en términos del grupo fosfato}. Además, se utilizó 1,2-epoxibutano como compuesto epoxi monofuncional (B) con un peso molecular no superior a 500.

- Mediante una extrusora TEM-35BS (ϕ de 37 mm, L/D = 52,5) fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd., se dispuso un montaje de tornillos, venteos y una entrada de compresión tal como se muestra en la Fig. 2. El barril C1 se enfrió con agua. Los barriles C2-C3 se establecieron a 200°C y los barriles C4-C15 se fijaron a 220°C. La extrusora funcionó a una velocidad de rotación de los tornillos de 200 rpm. Se alimentó el EVOH (A) que comprendía la mezcla combinada en seco y que contenía el catalizador (D) desde un orificio de alimentación de resina de C1 a una velocidad de 11 kg/h. Después, la presión interna en el venteo 1 se redujo a 60 mmHg y se alimentó el epoxibutano a través de una entrada de compresión de C8 a una velocidad de 2,5 kg/h (presión durante la alimentación: 3,5 MPa). La presión interna en el venteo 2 se redujo a 200 mmHg para eliminar el epoxibutano no reaccionado. Se añadió una solución acuosa de trihidrato de etilendiaminatetraacetato de trisodio con una concentración del 8,2% en peso a través de una entrada de compresión 2 de C13 a una velocidad de 0,14 kg/h. La relación de mezcla de los compuestos epoxi

monofuncionales (B) durante la operación de amasado por fusión fue de 22,7 partes en peso por cada 100 partes en peso del EVOH (A). Se añadió el catalizador (D) en una cantidad de 2,5 $\mu\text{mol/g}$, en términos de número molar del ión de metal con respecto al peso del EVOH (A). La relación (E/D) entre el número molar del desactivador de catalizador (E) y el número molar del ión de metal contenido en el catalizador (D) fue de 1.

La presión interna en el venteo 3 se redujo a 20 mmHg y se eliminó por este medio la humedad. Se obtuvo así un EVOH modificado (C). El EVOH modificado (C) mencionado anteriormente obtenido tenía una MFR de 5 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) y un punto de fusión de 109°C. El contenido en ión zinc fue de 150 ppm (2,3 $\mu\text{mol/g}$) y el contenido en sal de metal alcalino fue de 168 ppm (7,1 $\mu\text{mol/g}$) en términos de elementos metálicos [sodio: 160 ppm (6,9 $\mu\text{mol/g}$); potasio: 8 ppm (0,2 $\mu\text{mol/g}$)]. El contenido en ión de ácido trifluorometanosulfónico fue de 270 ppm (1,8 $\mu\text{mol/g}$). El contenido en ión de metal alcalino fue 3,9 veces (en la relación molar) el ión ácido trifluorometanosulfónico.

El EVOH modificado (C) así obtenido tenía un contenido en etileno del 44 mol% y un contenido en unidad estructural (I) del 7mol%. El método de producción y las características del EVOH modificado (C) resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo de síntesis 3

Se obtuvo una solución mixta mediante la mezcla de 28 partes en peso de monohidrato de acetilacetato de zinc y 957 partes en peso de 1,2-dimetoxietano. A la solución mixta resultante se añadieron 15 partes en peso de ácido trifluorometanosulfónico bajo agitación, produciendo una solución que contenía un catalizador (D). En otras palabras, se preparó una solución en la que 1 mol de ácido trifluorometanosulfónico se mezcló por cada 1 mol de monohidrato de acetilacetato de zinc.

100 partes en peso de pellets hidratados (contenido en agua: un 130% (base seca)) de un copolímero de etileno-alcohol vinílico con un contenido en etileno del 32% molar, un grado de saponificación del 99,6% y una viscosidad intrínseca de 0,0882 l/g se sumergieron y agitaron en 370 partes en peso de una solución acuosa que contenía ácido acético y dihidrogenofosfato de potasio en cantidades de 0,1 g/l y 0,044 g/l, respectivamente, a 25°C durante 6 horas. Los gránulos obtenidos se secaron a 105°C durante 20 horas, lo que resultó en gránulos secos de EVOH. Los gránulos secos de EVOH tenían un contenido en potasio de 8 ppm (en términos de elemento metálico), un contenido en ácido acético de 53 ppm, un contenido en compuesto de ácido fosfórico de 20 ppm (en términos de radical fosfato) y un contenido en sal de metal alcalinotérreo (sal de Mg o sal de Ca) de 0 ppm. Además, los gránulos secos tenían una MFR de 8 g/10 minutos (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g). El EVOH así obtenido se empleó como EVOH (A). Además, se utilizó epoxipropano como compuesto epoxi monofuncional (B) con un peso molecular no superior a 500.

Mediante una extrusora TEM-35BS (\varnothing de 37 mm, L/D = 52,5) fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd., se dispuso un montaje de tornillos, venteos y entradas de compresión tal como se muestra en la Fig. 2. El barril C1 se enfrió con agua. Los barriles C2-C15 se establecieron a 200°C. La extrusora funcionó a una velocidad de rotación de los tornillos de 250 rpm. Se alimentó el EVOH (A) desde un orificio de alimentación de resina de C1 a una velocidad de 11 kg/h. La presión interna en el venteo 1 se redujo a 60 mmHg. Se alimentaron el epoxipropano y la solución del catalizador (D) preparado por medio del método mencionado anteriormente a través de una entrada de compresión de C8 después de la mezcla de los mismos, de modo tal que el epoxipropano y la solución de catalizador fueron alimentados a velocidades de 1,5 kg/h y 0,22 kg/h, respectivamente (presión durante la alimentación: 3 MPa). Posteriormente, se eliminó el epoxipropano no reaccionado por venteo 2 bajo presión atmosférica y después se añadió una solución acuosa de trihidrato de etilendiaminatetraacetato de trisodio con una concentración del 8,2% en peso, como desactivador de catalizador (E), a través de una entrada de compresión 2 de C13 a una velocidad de 0,11 kg/h.

La relación de mezcla de los compuestos epoxi monofuncionales (B) durante la operación de amasado por fusión fue de 13,6 partes en peso por cada 100 partes en peso del EVOH (A). Se añadió el catalizador (D) en una cantidad de 2 $\mu\text{mol/g}$, en términos de número molar del ión metálico con respecto al peso del EVOH (A). La relación (E/D) entre el número molar del desactivador de catalizador (E) y el número molar del ión de metal contenido en el catalizador (D) fue de 1.

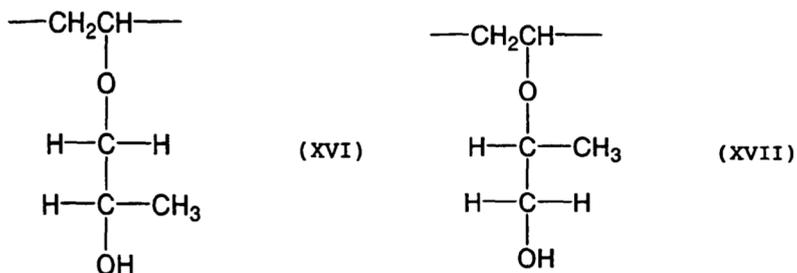
La presión interna en el venteo 3 se redujo a 20 mmHg y se eliminó así la humedad. Se obtuvo así un EVOH modificado (C). El EVOH modificado (C) obtenido tenía una MFR de 7 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) y un punto de fusión de 132°C. El contenido en ión zinc fue de 120 ppm (1,9 $\mu\text{mol/g}$) y el contenido en sal de metal alcalino fue de 138 ppm (5,9 $\mu\text{mol/g}$) en términos de elementos metálicos [sodio: 130 ppm (5,7 $\mu\text{mol/g}$); potasio: 8 ppm (0,2 $\mu\text{mol/g}$)]. El contenido en ión de ácido trifluorometanosulfónico fue de 280 ppm (1,9 $\mu\text{mol/g}$). El contenido en ión de metal alcalino fue 3,1 veces (en relación molar) el ión ácido trifluorometanosulfónico.

La estructura química del EVOH modificado (C) así obtenido, modificado con epoxipropano, se determinó mediante la trifluoroacetilación del EVOH modificado (C) y sometiendo después a NMR de acuerdo con los siguientes procedimientos.

5 El EVOH modificado (C) preparado anteriormente se pulverizó con un tamaño de partícula no superior a 0,2 mm y 1 g de este polvo se colocó en un matraz de tipo ovalado de 100 ml. Además, se añadieron 20 g de diclorometano y 10 g de anhídrido trifluoroacético y se agitó a temperatura ambiente. Cuando había transcurrido ya una hora desde el inicio de la agitación, el EVOH modificado (C) se disolvió completamente. Después de otra agitación durante una hora desde la disolución completa del EVOH modificado (C), se eliminó el disolvente en un evaporador rotativo. El EVOH trifluoroacetilado modificado resultante (C) se disolvió a una concentración de 2 g/l en un disolvente mixto de cloroformo deuterizado y anhídrido trifluoroacético (cloroformo deuterizado/anhídrido trifluoroacético = 2/1 (relación de peso)) y se sometió a ¹H-NMR a 500 MHz utilizando tetrametilsilano como estándar interno. El gráfico NMR se muestra en la Fig. 8.

En cuanto a la estructura química en el EVOH modificado (C), modificado con epoxipropano, se determinó el contenido de cada unidad estructural mostrado más adelante.

15 w: Contenido en etileno (mol%);
x: Contenido (mol%) en unidad de alcohol vinílico no modificado
y: Unidad estructural (mol%) representada por la fórmula (XVI) mostrada más abajo
z: Unidad estructural (mol%) representada por la fórmula (XVII) mostrada más abajo.



20 Existen las relaciones representadas por las siguientes ecuaciones (9)-(12) para los w a z definidos anteriormente.

$$4w + 2x + 5y + 5z = A \quad (9)$$

$$3y + 2z = B \quad (10)$$

$$2z = C \quad (11)$$

$$25 \quad x + y = D \quad (12)$$

Se debe observar que en las ecuaciones (9)-(12) cada A a D es un valor integral de la(s) señal(es) detectada(s) en el rango mostrado más abajo en las medidas ¹H-NMR del EVOH modificado (C).

30 A: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 1,1-2,5$ ppm

B: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 3,1-4$ ppm

C: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 4,1-4,6$ ppm

D: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 4,8-5,6$ ppm

A partir de las ecuaciones (9)-(12), el contenido en etileno del EVOH modificado (C) se determina como sigue:

$$35 \quad \text{Contenido en etileno (mol\%)} \text{ del EVOH modificado (C)} = \left\{ \frac{w}{w + x + y + z} \right\} \times 100 = \frac{\{(2A - 2B - 3C - 4D) / (2A - 2B + C + 4D)\} \times 100}{}$$

De forma similar, el contenido en unidad estructural (I) del EVOH modificado (C) se determina como sigue:

$$40 \quad \text{Contenido (mol\%)} \text{ de unidad estructural (I) en el EVOH modificado (C)} = \left\{ \frac{y + z}{w + x + y + z} \right\} \times 100 = \frac{\{(8B + 4C) / (6A - 6B + 3C + 12D)\} \times 100}{}$$

45 El EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 6 tenía un contenido en etileno del 32 mol% y un contenido en unidad estructural (I) del 5,5 mol%. El método de producción y las características del EVOH modificado (C) resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo de síntesis 4

50 Se utilizaron como EVOH (A) pellets de un EVOH con un contenido en etileno del 44 mol%, un grado de saponificación del 99,8%, una viscosidad intrínseca de 0,096 l/g y una MFR de 5 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) {contenido en ácido acético: 53 ppm, contenido en sodio: 1 ppm en términos de elemento

metálico, contenido en potasio: 8 ppm en términos de elemento metálico, contenido en compuesto de ácido fosfórico: 20 ppm en términos del grupo fosfato}. Se empleó epoxipropano como compuesto monofuncional (B) con un peso molecular no superior a 500.

5 Mediante una extrusora TEM-35BS (\varnothing de 37 mm, L/D = 52,5) fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd., se dispuso un montaje de tornillos, venteos y una entrada de compresión tal como se muestra en la Fig. 2. El barril C1 se enfrió con agua. Los barriles C2-C15 se establecieron a 220°C. La extrusora funcionó a una velocidad de rotación de los tornillos de 250 rpm. Se alimentó el EVOH (A) desde un orificio de alimentación de resina de C1 a una velocidad de 11 kg/h. La presión interna en el venteo 1 se redujo a 60 mmHg. El epoxipropano y la solución del catalizador (D) preparada por el método mencionado se alimentaron a través de una entrada de compresión de C8 después de su mezcla, de forma que el epoxipropano y la solución del catalizador (D) preparada por el mismo método que en el Ejemplo de síntesis 3 se alimentaron a una velocidad de 2,0 kg/h y 0,22 kg/h respectivamente (presión durante la alimentación: 3 MPa). Posteriormente se retiró el epoxipropano no reaccionado a través del venteo 2 a presión atmosférica y se añadió una solución acuosa de trihidrato de etilendiaminatetraacetato de trisodio con una concentración del 8,2% en peso a través de una entrada de compresión 2 de C13 a una velocidad de 0,14 kg/h, como desactivador (E).

20 La relación de mezcla de los compuestos epoxi monofuncionales (B) durante la operación de amasado por fusión fue de 18,3 partes en peso por cada 100 partes en peso del EVOH (A). Se añadió el catalizador (D) en una cantidad de 2 $\mu\text{mol/g}$, en términos de número molar del ión de metal con respecto al peso del EVOH (A). La relación (E/D) entre el número molar del desactivador de catalizador (E) y el número molar del ión de metal contenido en el catalizador (D) fue de 1.

25 La presión interna en el venteo 3 se redujo a 20 mmHg y se eliminó por este medio la humedad. Se obtuvo así un EVOH modificado (C). El EVOH modificado (C) mencionado anteriormente obtenido tenía una MFR de 5 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) y un punto de fusión de 105°C. El contenido en ión zinc era de 120 ppm (1,9 $\mu\text{mol/g}$) y el contenido en sal de metal alcalino era de 138 ppm (5,9 $\mu\text{mol/g}$) en términos de elementos metálicos [sodio: 130 ppm (5,7 $\mu\text{mol/g}$); potasio: 8 ppm (0,2 $\mu\text{mol/g}$)]. El contenido en ión ácido trifluorometanosulfónico era de 280 ppm (1,9 $\mu\text{mol/g}$). El contenido en ión de metal alcalino fue 3,1 veces (en relación molar) el ión ácido trifluorometanosulfónico. El EVOH modificado (C) así obtenido tenía un contenido en etileno del 44 mol% y un contenido en unidad estructural (I) del 8 mol%. El método de producción y las características del EVOH modificado (C) resultante se resumen en la Tabla 1.

30 **Ejemplo de síntesis 5**

35 Se obtuvo un EVOH modificado (C) con una MFR de 1,8 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) mediante extrusión en las mismas condiciones que el Ejemplo 1, salvo que se cambió, con respecto al Ejemplo 1, la velocidad de alimentación del EVOH (A) desde el orificio de alimentación de resina de C1 a 15 kg/h y la alimentación de glicidol en lugar de 1,2-epoxibutano como compuesto epoxi monofuncional con un peso molecular no superior a 500 a una velocidad de 2,5 kg/h desde la entrada de compresión de C9.

40 La estructura química del EVOH modificado (C) así obtenido, modificado con glicidol se determinó mediante la trifluoroacetilación del EVOH modificado (C) y sometiénolo después a las mediciones de la NMR de acuerdo con los siguientes procedimientos. En ese momento, se prepararon los compuestos modelo que se muestran más abajo y los picos en el gráfico de medida NMR del EVOH modificado (C) se compararon con los gráficos NMR de los compuestos modelo.

(1) Trifluoroacetilación y medidas NMR del EVOH modificado (C)

45 El copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) preparado anteriormente se pulverizó con un tamaño de partícula no superior a 0,2 mm y 1 g de este polvo se colocó en un matraz de tipo ovalado de 100 ml. Además, se añadieron 20 g de diclorometano y 10 g de anhídrido trifluoroacético y se agitó a temperatura ambiente. Cuando había transcurrido una hora desde el inicio de la agitación, el polímero se disolvió completamente. Después de otra agitación durante una hora desde la disolución completa del polímero, se retiró el disolvente en un evaporador rotativo. El copolímero de etileno-alcohol vinílico trifluoroacetilado modificado resultante (C) se disolvió a una concentración de 2 g/l en un disolvente mixto de cloroformo deuterizado y anhídrido trifluoroacético (cloroformo deuterizado/anhídrido trifluoroacético = 2/1 (relación en peso)) y se sometió a $^1\text{H-NMR}$ a 500 MHz utilizando tetrametilsilano como estándar interno. El gráfico de medidas NMR obtenido se muestra en la Fig. 6.

2) Síntesis de 3-isopropoxi-1,2-propanodiol

55 En un matraz separable de 3 l provisto de agitador y condensador, se introdujeron 1.200 g de isopropanol. A continuación se añadieron 4,6 g de sodio y se calentó a 80°C para su disolución. Tras la disolución completa del sodio, se cargaron gota a gota 300 g de glicidol a 80°C durante 1 hora. A la finalización del gota a gota se agitó durante 3 horas. Después, se interrumpió la agitación y se enfrió la mezcla a temperatura ambiente. En

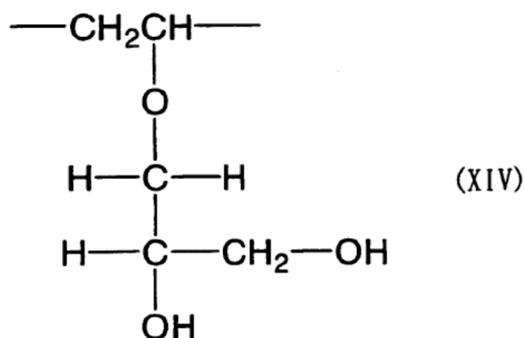
ese momento, la mezcla se separó en una capa superior y una capa inferior. La capa superior se aisló y concentró mediante un evaporador. Además, se obtuvo mediante destilación 3-isopropoxi-1,2-propanodiol (punto de ebullición: 60°C/2 mmHg) a presión reducida. El 3-isopropoxi-1,2-propanodiol así obtenido es un compuesto modelo cuando una molécula de glicidol se somete a reacción con un grupo hidroxilo de EVOH.

5 3) Síntesis y medidas NMR del 1-isopropoxi-2,3-ditrifluoroacetoxipropano

Tras haber introducido 270 mg del 3-isopropoxi-1,2-propanodiol preparado anteriormente y 5 g de diclorometano en un matraz de tipo ovalado de 20 ml, se añadieron 1,7 g de anhídrido trifluoroacético. Después de agitar a temperatura ambiente durante una hora, se eliminó el disolvente utilizando un evaporador rotativo. El 1-isopropoxi-2,3-ditrifluoroacetoxipropano resultante se sometió a ¹H-NMR a 500 MHz empleando, como disolvente, un disolvente mixto de cloroformo deuterizado y anhídrido trifluoroacético (cloroformo deuterizado/ anhídrido trifluoroacético = 2/1 (relación en peso)). El gráfico NMR obtenido se muestra en la Fig. 7.

(4) Análisis del gráfico de mediciones NMR

Como es obvio a partir de la comparación de la Fig. 6 y la Fig. 7, el ¹H-NMR del compuesto modelo 1-isopropoxi-2,3-ditrifluoroacetoxipropano y el ¹H-NMR del EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 4 tenían señales características comunes a δ = 3,5-3,9 ppm, 4,5-4,8 ppm y 5,3-5,5 ppm. Cuando se compara el compuesto modelo 1-isopropoxi-2,3-ditrifluoroacetoxipropano con el EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 4, la relación entre el valor integral de la señal a δ = 3,5-3,9 ppm y el valor integral de la señal a δ = 4,5-4,8 ppm era de aproximadamente 3:2 para ambos compuestos, lo que coincidía perfectamente en cuanto a la relación. Los hechos descritos anteriormente demuestran claramente que el EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 5 tiene la unidad estructural (XIV) que se muestra a continuación.



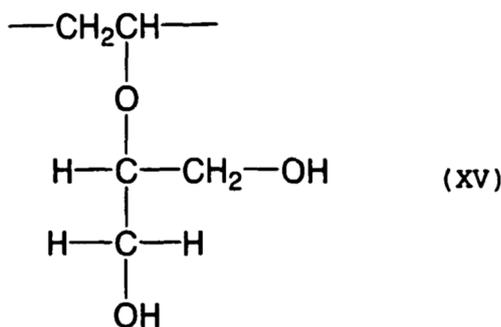
25 En cuanto a la estructura química en el EVOH modificado (C) modificado con glicidol, se determinó el contenido de cada unidad estructural que se muestra a continuación.

w: Contenido en etileno (mol%):

x: Contenido (mol%) en unidad de alcohol vinílico no modificado

y: Unidad estructural (mol%) representada por la fórmula (XIV) mostrada anteriormente

30 z: Unidad estructural (mol%) representada por la fórmula (XV) mostrada más abajo.



Existen las relaciones representadas por las siguientes ecuaciones (5)-(8) para los w a z definidos anteriormente.

$$\begin{array}{rcl}
 4w + 2x + 2y + 2z = A & (5) \\
 4z = B & (6) \\
 2y = C & (7) \\
 x + y = D & (8)
 \end{array}$$

Se debe observar que en las ecuaciones (5)-(8), cada A a D es un valor integral de la(s) señal(es) detectada(s) en el rango mostrado más abajo en las mediciones $^1\text{H-NMR}$ del EVOH modificado (C).

- 10 A: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 1,1-2,4$ ppm
 B: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 4,2-4,5$ ppm
 C: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 4,5-4,8$ ppm
 D: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 4,8-5,6$ ppm

- 15 A partir de las ecuaciones (5)-(8), el contenido en etileno del EVOH modificado (C) se determina como sigue:

$$\text{Contenido en etileno (mol\%)} \text{ del EVOH modificado (C)} = \left\{ \frac{w}{w + x + y + z} \right\} \times 100 = \left\{ \frac{2A - B - 4D}{2A + B + 4D} \right\} \times 100$$

De forma similar, el contenido en unidad estructural (I) del EVOH modificado (C) se determina como sigue:

20
$$\text{Contenido (mol\%)} \text{ de unidad estructural (I) en el EVOH modificado (C)} = \left\{ \frac{y + z}{w + x + y + z} \right\} \times 100 = \left\{ \frac{2B + 4C}{2A + B + 4D} \right\} \times 100$$

El EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo de síntesis 5 tenía un contenido en etileno del 32 mol% y un contenido en unidad estructural (I) del 5 mol%. El método de producción y las características del EVOH modificado (C) resultante se resumen en la Tabla 1.

25 Ejemplo de síntesis 6

- 100 partes en peso de pellets hidratados (contenido en agua: un 130% (base seca)) de un copolímero de etileno-alcohol vinílico con un contenido en etileno del 44 mol%, un grado de saponificación del 99,6% y una viscosidad intrínseca de 0,0855 l/g se sumergieron y agitaron en 370 partes en peso de una solución acuosa que contenía ácido acético y dihidrogenofosfato de potasio en cantidades de 0,12 g/l y 0,044 g/l, respectivamente, a 25°C durante 6 horas. Los pellets obtenidos se secaron a 105°C durante 20 horas, lo que resultó en pellets secos de EVOH. Los pellets secos de EVOH tenían un contenido en potasio de 8 ppm (en términos del elemento metálico), un contenido en ácido acético de 62 ppm, un contenido en compuesto de ácido fosfórico de 20 ppm (en términos del grupo fosfato) y un contenido en sal de metal alcalinotérreo de 0 ppm. Además, los pellets secos tenían una MFR de 12 g/10 minutos (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g). El EVOH así obtenido se empleó como EVOH (A). Además, se utilizó glicidol como compuesto epoxi monofuncional (B). Mediante una extrusora TEM-35BS (ϕ de 37 mm, L/D = 52,5) fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd., se dispuso un montaje de tornillos, venteos y una entrada de compresión tal como se muestra en la Fig. 1. El barril C1 se enfrió con agua. Los barriles C2-C3 se establecieron a 200°C y los barriles C4-C15 se fijaron a 240°C. La extrusora funcionó a una velocidad de rotación de los tornillos de 400 rpm. Se alimentó el EVOH (A) desde un orificio de alimentación de resina de C1 a una velocidad de 15 kg/h y se fundió. Después, se eliminaron el agua y el oxígeno a través del venteo 1 y se suministró glicidol por una entrada de compresión de C9 a una velocidad de 2,5 kg/h (presión durante la alimentación: 7 MPa). A continuación, se retiró el glicidol no reaccionado por venteo 2, produciendo un EVOH modificado (C) que

comprendía un EVOH modificado (C) con una MFR de 1,6 g/10 minutos (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g), un contenido en unidad estructural (I) del 6 mol% y un punto de fusión de 127°C. El método de producción y las características del EVOH modificado (C) resultante se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo de síntesis 7

- 5 Se obtuvo un EVOH modificado (C) que comprendía un EVOH modificado con diglicidil éter de bisfenol A con una MFR de 2,5 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) mediante extrusión en las mismas condiciones que en el Ejemplo de síntesis 1, salvo que se cambió, con respecto al Ejemplo de síntesis 1, la velocidad de alimentación del EVOH (A) desde el orificio de alimentación de resina de C1 por 15 kg/h y que se alimentó el diglicidil éter de bisfenol A (fabricado por Toyo Kasei Kogyo Co., Ltd.) en lugar de epoxibutano a una velocidad de 120 g/h desde la entrada de compresión de C9. El método de producción y las características del EVOH modificado resultante se resumen en la Tabla 1.
- 10

	Método para la producción de EVOH modificado (C)				Características del EVOH modificado (C) *1)				
	MFR EVOH (A) (g/10 min)	Compuesto epoxi (B)	Cantidad mezcla (B) *1) (partes en peso)	Ión met. del catalizador (D)	Temperatura de amasado por fusión (°C)	Cont. en etileno (mol%)	Cont. en unid. estruc. (l) (mol%)	P. fus. (°C)	MFR (g/10 min)
Ej. Sínt. 1	8	1,2-epoxibutano	22,7	No catalizador	240	32	4,8	141	2,5
Ejp. Sínt. 2	5	1,2-epoxibutano	22,7	Ión zinc	220	44	7	109	5
Ejp. Sínt. 3	8	epoxipropano	13,6	Ión zinc	200	32	5,5	132	7
Ejp. Sínt. 4	5	epoxipropano	18,3	Ión zinc	220	44	8	105	5
Ejp. Sínt. 5	8	glicidol	16,7	No catalizador	240	32	5	135	1,8
Ejp. Sínt. 6	12	glicidol	16,7	No catalizador	240	44	6	127	1,6
Ejp. Sínt. 7	8	*2)	0,8	No catalizador	240	32	*3)	*3)	2,5

*1) La cantidad de compuesto epoxi (B) se indica en partes en peso por cada 100 partes en peso de EVOH (A).
*2) Diglicidil éter de Bisfenol A.
*3) No medido

Tabla 1

Ejemplo 1

(1) Producción de la composición de resina

80 partes en peso del EVOH (F) con un contenido en etileno del 32 mol%, un grado de saponificación del 99,9%, una velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de 1,6 g/10min y un punto de fusión de 183°C y 30 partes en peso del EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo de síntesis 1 se mezclaron en seco. Utilizando una extrusora de doble tornillo de 30 mm \varnothing (TEX-30SS-30CRW-2V fabricada por The Japan Steel Works, LTD.), la mezcla se extruyó en pellets a una temperatura de extrusión de 200°C bajo las condiciones: una velocidad de rotación de tornillo de 300 rpm y una cantidad de resina en extrusión de 25 kg/h. entonces se aplicó un secado por aire caliente a 80°C durante 16 horas, lo que condujo a una composición de resina. Los contenidos de compuestos de ácido fosfórico (en relación a los grupos fosfato), de ácido acético e ión Na (en relación al elemento metálico) del EVOH (F) eran de 50 ppm, 300 ppm y 200 ppm respectivamente. La velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de la composición de resina era de 1,9 g/10 min.

(2) Preparación de una película monocapa

Utilizando la composición de resina así obtenida, se llevó a cabo la formación de una película en las condiciones de extrusión que se muestran más abajo, mediante una máquina formadora de película compuesta por una extrusora $\varnothing 40$ (Plabor GT-40-A fabricada por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.) y una matriz de tipo T. Así, se obtuvo una película monocapa de 25 μm de espesor.

Tipo: Extrusora de un solo tornillo (de tipo sin venteo)
 L/D: 24
 Diámetro interior: 40 mm \varnothing
 Tornillo: de tipo de escape total de una sola rosca, acero de superficie nitrurada.
 Velocidad de rotación del tornillo: 40 rpm
 Matriz: matriz en percha de 550 mm de ancho
 Espacio entre los labios: 0,3 mm
 Temperaturas establecidas para los cilindros y la matriz: C1/C2/C3/ adaptador/matriz = 180/200/210/210/210 (°C)

Empleando la película monocapa preparada anteriormente, se midieron la velocidad de transmisión de oxígeno, la velocidad de transmisión de dióxido de carbono gas, el módulo de Young, la resistencia a la tracción en producción, la elongación a la tracción en rotura, así como la turbidez, y se llevó a cabo una prueba de resistencia a la flexión mediante los ensayos siguientes.

(2-1) Medida de la velocidad de transmisión de oxígeno

La humedad de la película monocapa preparada anteriormente se acondicionó a 20°C y una RH del 65% durante 5 días. Se midieron para dos muestras de la película monocapa con la humedad acondicionada las velocidades de transmisión de oxígeno utilizando un aparato MOCON OX-TRAN 2/20, fabricado por Modern Control, Inc., de acuerdo con JIS K7126 (Método de Igual Presión) en condiciones de 20°C y RH del 65% y se calculó el promedio de las mismas. La velocidad de transmisión del oxígeno fue de 0,5 cc·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ y se demostró una buena propiedad de barrera al gas.

(2-2) Medida de la velocidad de transmisión del gas dióxido de carbono

La humedad de la película monocapa preparada anteriormente se acondicionó a 20°C y una RH del 65% durante 5 días. Se midieron para dos muestras de la película con la humedad acondicionada las velocidades de transmisión del gas dióxido de carbono utilizando un aparato MOCON PERMA-TRAN-IV, fabricado por Modern Control, Inc., de acuerdo con JIS K7126 (Método de Igual Presión) en condiciones de 20°C y RH del 65% y se calculó el promedio de las mismas. La velocidad de transmisión del gas dióxido de carbono fue de 2,2 cc·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ y se demostró una buena propiedad barrera al gas.

(2-3) Medida del módulo de Young

La humedad de la película monocapa preparada anteriormente se acondicionó en una atmósfera de 23°C y una RH del 50% durante 7 días, y después se obtuvo una muestra en forma de una tira de 15 mm de ancho. En esta película de muestra se midió el módulo de Young en condiciones de intervalo de 50 mm y una velocidad de la tracción de 5 mm/min mediante un Autógrafo AGS-H fabricado por Shimadzu Corp. Las mediciones se realizaron para diez muestras y se calculó el promedio de las mismas. El módulo de Young fue de 176 kgf/mm².

(2-4) Medida de la resistencia a la tracción en producción y de la elongación a la tracción en rotura

- La humedad de la película monocapa preparada anteriormente se acondicionó en una atmósfera de 23°C y una RH del 50% durante 7 días, y después se obtuvo una muestra en forma de una tira de 15 mm de ancho. Con esta película de muestra se midió la resistencia a la tracción en producción y el alargamiento a la tracción en rotura en condiciones de intervalo de 50 mm y una velocidad de la tracción de 500 mm/min mediante un Autógrafo AGS-H fabricado por Shimadzu Corp. Las mediciones se realizaron para diez muestras y se calculó el promedio de las mismas. La resistencia a la tracción en producción y el alargamiento a la tracción en rotura fueron de 6,4 kgf/mm² y un 306%, respectivamente.

(2-5) Medida de la turbidez

- 10 En la película monocapa preparada anteriormente se realizó la medición de la turbidez de acuerdo con JIS D8741 utilizando un medidor integral de tipo H.T.R. fabricado por Nihon Seimitsu Kogaku Co., Ltd. La turbidez fue del 0,1% y se demostró una muy buena transparencia.

(2-6) Evaluación de la resistencia a la flexión

- 15 A partir de la película monocapa preparada anteriormente se recortaron cincuenta películas de 21 cm x 30 cm. Después del acondicionamiento de la humedad a 20°C y una RH del 65% durante 5 días, cada película recortada se dobló 50 veces, 75 veces, 100 veces, 125 veces, 150 veces, 175 veces, 200 veces, 225 veces, 250 veces o 300 veces utilizando un Probador de Flexión de Gelbo fabricado por Rigaku Kogyo Co., Ltd., de acuerdo con ASTM F392-74. Después se midió el número de poros en la película. Para cada uno de los números de pliegues, se realizaron mediciones cinco veces y se utilizó el promedio de las mismas como número de poros. Las mediciones anteriores se trazaron con los números de pliegues (P) en abscisa frente a los números de poros (N) en ordenadas. El número de pliegues según el cual se forma un poro (Np1) se determina con cifras significativas de dos dígitos mediante extrapolación. Como resultado, el Np1 fue de 90 veces y se mostró una resistencia a la flexión extremadamente superior.

(3) Preparación de una lámina monocapa

- 25 Utilizando la composición de resina así obtenida, se llevó a cabo la formación de una película en las condiciones de extrusión que se muestran más abajo, mediante una máquina formadora de película compuesta por una extrusora ø40 (Plabor GT-40-A fabricada por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.) y una matriz de tipo T. Así, se obtuvo una película monocapa de 150 µm de espesor.

- 30 Tipo: Extrusora de un solo tornillo (de tipo sin venteo)
L/D: 24
Diámetro interior: 40 mmø
Tornillo: de tipo de escape total de una sola rosca, acero de superficie nitrurada.
Velocidad de rotación del tornillo: 100 rpm
Matriz: matriz en percha de 550 mm de ancho
35 Espacio entre los labios: 0,3 mm
Temperaturas establecidas para los cilindros y la matriz: C1/C2/C3/ adaptador/matriz = 180/200/210/210/210 (°C)

(3-1) Evaluación de la capacidad de estiramiento de la lámina monocapa

- 40 La lámina monocapa preparada anteriormente se colocó en una máquina estiradora biaxial de tipo con pantógrafo fabricada por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd., y se sometió al estiramiento biaxial simultáneo a 100°C a un coeficiente de estirado de cada 0,25 x 0,25 veces en el rango de coeficiente de estirado de 2,0 x 2,0 a 4,0 x 4,0.

(4) Preparación de una lámina multicapa

- 45 A continuación, empleando la composición de resina obtenida, se preparó una lámina multicapa (capa de resina de poliestireno/capa de resina adhesiva/capa de composición de resina/capa de resina adhesiva/capa de resina de poliestireno) por medio de una co-extrusora para cinco capas de tres tipos, que se muestra más adelante, en las condiciones de moldeo por co-extrusión también descritas más adelante. La constitución laminar es como sigue: las capas de la resina de poliestireno ("Idemitsu Styrol ET-61" fabricada por Idemitsu Chemical Cp., Ltd.), ambas capas más exteriores: 425 µm cada una; las capas de la resina adhesiva ("Admer SF600" fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.): 50 µm cada una; y la capa de la composición de resina : 50 µm.

Constitución en capas:

resina de poliestireno/resina adhesiva/composición de resina/resina adhesiva/resina de poliestireno (espesor: 425/50/50/50/425 en μm).

Especificaciones de la extrusora y temperatura de extrusión de cada resina:

5 Resina de poliestireno: extrusora de 65 ϕ , modelo 20VSE-65-22 (fabricada por Osaka Seiki Co., Ltd.); C1/C2/C3/C4/AD = 150/180/210/210/220°C.

Resina adhesiva: extrusora de 40 ϕ , modelo 10VSE-40-22 (fabricada por Osaka Seiki Co., Ltd.); C1/C2/C3/C4/AD = 130/180/210/210/220°C.

Composición de resina: extrusora de 40 ϕ VSVE-40-24 (fabricada por Osaka Seiki Co., Ltd.); C1/C2/C3/C4/AD = 175/210/210/210/210°C.

10 Especificaciones de la matriz de tipo T:

Para extrusión para cinco capas de tres tipos de 600 mm de ancho (fabricada por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.): AD/matriz = 220/220°C; Temperatura del rodillo de enfriamiento: 80°C; Velocidad de estirado: 1,2 m/min

(4-1) Evaluación de la capacidad de estiramiento

15 La lámina multicapa preparada anteriormente se colocó en una máquina estiradora biaxial de tipo con pantógrafo fabricada por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd., y se sometió al estiramiento biaxial simultáneo a un coeficiente de estirado de 4 x 4 a 120°C. El aspecto de la película después del estirado se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

Opinión: Criterios

- 20 A: No hay irregularidad ni tampoco desviación local del espesor.
 B: Hay una ligera irregularidad, pero no hay desviación local del espesor.
 C: Hay una ligera irregularidad y una ligera desviación local del espesor, pero la película se puede utilizar en la práctica.
 D: Hay una grave irregularidad y una gran desviación local del espesor.
 25 E: La película tiene un desgarro.

La película de este Ejemplo después del estiramiento no tiene irregularidades ni ninguna desviación local del espesor y, por tanto, se considera A.

Los componentes y similares de la composición de resina así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

30 **Ejemplo 2**

80 partes en peso del EVOH (F) del mismo empleado en el Ejemplo 1 y 20 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 2 se mezclaron en seco. Entonces se aplicaron una extrusión de doble husillo, pelletización y secado con aire caliente como en el Ejemplo 1, obteniéndose una composición de resina. La velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de la composición de resina era de 2,2 g/10 min. Con la composición de resina así obtenida se realizaron una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa como en el Ejemplo 1. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Los componentes y similares de la composición de resina así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo 3

80 partes en peso del EVOH (F) del mismo empleado en el Ejemplo 1 y 20 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 3 se mezclaron en seco. Entonces se aplicaron una extrusión de doble husillo, pelletización y secado con aire caliente como en el Ejemplo 1, obteniéndose una composición de resina. La velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de la composición de resina era de 2,3 g/10 min. Con la composición de resina así obtenida se realizaron una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa como en el Ejemplo 1. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Los componentes y similares de la

composición de resina así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo 4

5 50 partes en peso del EVOH (F) del mismo empleado en el Ejemplo 1 y 50 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 3 se mezclaron en seco. Entonces se aplicaron una extrusión de doble husillo, pelletización y secado con aire caliente como en el Ejemplo 1, obteniéndose una composición de resina. La velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de la composición de resina era de 3,5 g/10 min. Con la composición de resina así obtenida se realizaron una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa como en el Ejemplo 1. Estas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Los componentes y similares de la composición de resina así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo 5

15 80 partes en peso del EVOH (F) con un contenido en etileno del 44 mol%, un grado de saponificación del 99,9%, una velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de 5,5 g/10 min y un punto de fusión de 165°C y 20 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 3 se mezclaron en seco. Entonces se realizaron una extrusión de doble husillo, pelletización y secado con aire caliente como en el Ejemplo 1, obteniéndose una composición de resina. Se midieron los contenidos de compuestos de ácido fosfórico (en términos de grupos fosfato), de ácido acético e ión Na (en términos de elemento metálico) del EVOH (F), resultando ser de 50 ppm, 200 ppm y 120 ppm respectivamente. Utilizando la composición de resina así obtenida, se realizaron una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa como en el Ejemplo 1. Estas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Los componentes y similares de la composición de resina así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo 6

30 90 partes en peso del mismo EVOH (F) que el empleado en el Ejemplo 1 y 10 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 4 se mezclaron en seco. Entonces se realizaron una extrusión de doble husillo, pelletización y secado con aire caliente como en el Ejemplo 1, obteniéndose una composición de resina. La velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de la composición de resina era de 2,0 g/10 min. Con la composición de resina así obtenida se realizaron una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa como en el Ejemplo 1. Estas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Los componentes y similares de la composición de resina así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo 7

40 80 partes en peso del mismo EVOH (F) que el empleado en el Ejemplo 1 y 20 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 4 se mezclaron en seco. Entonces se realizaron una extrusión de doble husillo, pelletización y secado con aire caliente como en el Ejemplo 1, obteniéndose una composición de resina. La velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de la composición de resina era de 2,2 g/10 min. Con la composición de resina así obtenida se realizaron una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa como en el Ejemplo 1. Estas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Los componentes y similares de la composición de resina así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo 8

50 50 partes en peso del mismo EVOH (F) que el empleado en el Ejemplo 1 y 50 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 4 se mezclaron en seco. Entonces se realizaron una extrusión de doble husillo, pelletización y secado con aire caliente como en el Ejemplo 1, obteniéndose una composición de resina. La velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de la composición de resina era de 3,0 g/10 min. Con la composición de resina así obtenida se realizaron una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa como en el Ejemplo 1. Estas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se

evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Los componentes y similares de la composición de resina así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo 9

5 80 partes en peso del mismo EVOH (F) que el empleado en el Ejemplo 5 y 20 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 4 se mezclaron en seco. Entonces se realizaron una extrusión de doble husillo, pelletización y secado con aire caliente como en el Ejemplo 1, obteniéndose una composición de resina. La velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de la composición de resina era de 5,6 g/10 min. Con la composición de resina así obtenida se realizaron una película
10 monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa como en el Ejemplo 1. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Los componentes y similares de la composición de resina así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo 10

15 80 partes en peso del EVOH (F) con un contenido en etileno del 27 mol%, un grado de saponificación del 99,9%, una velocidad de flujo en fusión (a 210°C bajo una carga de 2.160 g) de 3,9 g/10 min y un punto de fusión de 191°C y 20 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 4 se mezclaron en seco. Entonces se realizaron una extrusión de doble husillo, pelletización y secado con aire
20 caliente como en el Ejemplo 1, obteniéndose una composición de resina. Se midieron los contenidos de compuestos de ácido fosfórico (en términos de grupos fosfato), de ácido acético e ión Na (en términos de elemento metálico) del EVOH (F), resultando ser de 50 ppm, 300 ppm y 200 ppm respectivamente. Utilizando la composición de resina así obtenida, se realizaron una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa como en el Ejemplo 1. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno,
25 tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Los componentes y similares de la composición de resina así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo 11

30 80 partes en peso del EVOH (F) con un contenido en etileno del 32 mol%, un grado de saponificación del 99,9%, una velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de 1,6 g/10 min y un punto de fusión de 183°C y 20 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 4 se mezclaron en seco. Entonces se realizaron una extrusión de doble husillo, pelletización y secado con aire caliente como en el Ejemplo 1, obteniéndose una composición de resina. Se midieron los contenidos de compuestos de ácido fosfórico (en términos de grupos fosfato), de ácido acético e ión Na (en términos de elemento metálico) del EVOH (F), resultando ser de 50 ppm, 300 ppm y 200 ppm respectivamente. Además,
35 el contenido de boro era de 180 ppm. La velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de la composición de resina era de 2,2 g/10 min Utilizando la composición de resina así obtenida, se realizaron una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa como en el Ejemplo 1. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Los componentes y similares de la composición de resina así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo 12

45 80 partes en peso del mismo EVOH (F) que el empleado en el Ejemplo 1 y 20 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 5 se mezclaron en seco. Entonces se realizaron una extrusión de doble husillo, pelletización y secado con aire caliente como en el Ejemplo 1, obteniéndose una composición de resina. La velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de la composición de resina era de 1,8 g/10 min. Con la composición de resina así obtenida se realizaron una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa como en el Ejemplo 1. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Los componentes y similares de la composición de resina así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo 13

55 80 partes en peso del mismo EVOH (F) que el empleado en el Ejemplo 5 y 20 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 6 se mezclaron en seco. Entonces se realizaron una

extrusión de doble husillo, pelletización y secado con aire caliente como en el Ejemplo 1, obteniéndose una composición de resina. La velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de la composición de resina era de 4,5 g/10 min. Con la composición de resina así obtenida se realizaron una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa como en el Ejemplo 1. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Los componentes y similares de la composición de resina así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo comparativo 1

Se prepararon una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que se utilizó el EVOH (F) del Ejemplo 1 en lugar de la composición de resina. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Las propiedades físicas y similares del EVOH (F) así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Se evaluó la resistencia a la flexión de la forma descrita a continuación. Utilizando los pellets del EVOH (F) empleado en el Ejemplo 1 se llevó a cabo la formación de una película a una temperatura de extrusión de 180-210°C y una temperatura de la matriz en T de 210°C mediante una máquina formadora de película que comprendía una extrusora de \varnothing de 40 mm y una matriz de tipo en T. Se obtuvo así una película monocapa de 25 μ m de espesor. De la película monocapa de EVOH preparada anteriormente, se cortaron cuarenta películas monocapa de 21 cm x 30 cm. Después del acondicionamiento de la humedad a 20°C y una RH del 65% durante 5 días, cada película recortada se dobló 25 veces, 30 veces, 35 veces, 40 veces, 50 veces, 60 veces, 80 veces o 100 veces utilizando un Probador de Flexión de Gelbo fabricado por Rigaku Kogyo Co., Ltd., de acuerdo con ASTM F392-74. Después se midió el número de poros en la película. Para cada uno de los números de pliegues, se realizaron las medidas cinco veces y se utilizó el promedio de las mismas como número de poros. Las mediciones anteriores se trazaron con los números de pliegues (P) en abscisa frente al número de poros (N) en ordenada. El número de pliegues según el cual se forma un poro (Np1) se determina por extrapolación. El Np1 de esta película de comparación en cuestión fue de 34 veces.

Ejemplo Comparativo 2

Se prepararon una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que se utilizó el EVOH (F) del Ejemplo 5 en lugar de la composición de resina. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento de la misma manera que el Ejemplo Comparativo 1. Las propiedades físicas y similares del EVOH (F) así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo Comparativo 3

80 partes en peso del mismo EVOH (F) que el empleado en el Ejemplo 1 y 20 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 7 se mezclaron en seco. Entonces se realizaron una extrusión de doble husillo, pelletización y secado con aire caliente como en el Ejemplo 1, obteniéndose una composición de resina. La velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de la composición de resina era de 1,9 g/10 min. Con la composición de resina así obtenida se realizaron una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa como en el Ejemplo 1. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Se evaluó su resistencia a la flexión como en el Ejemplo Comparativo 1. Los componentes y similares de la composición de resina así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo Comparativo 4

Se prepararon una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que se utilizó el EVOH (C) del Ejemplo de síntesis 1 en lugar de la composición de resina. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento de la misma manera que el Ejemplo Comparativo 1. Las propiedades físicas y similares del EVOH (C) así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo Comparativo 5

5 Se prepararon una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que se utilizó el EVOH (C) del Ejemplo de síntesis 2 en lugar de la composición de resina. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Las propiedades físicas y similares del EVOH (C) así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo Comparativo 6

10 Se prepararon una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que se utilizó el EVOH (C) del Ejemplo de síntesis 3 en lugar de la composición de resina. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Las propiedades físicas y similares del EVOH (C) así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo Comparativo 7

15 Se prepararon una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que se utilizó el EVOH (C) del Ejemplo de síntesis 5 en lugar de la composición de resina. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Las propiedades físicas y similares del EVOH (C) así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo Comparativo 8

25 Se prepararon una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que se utilizó el EVOH (C) del Ejemplo de síntesis 6 en lugar de la composición de resina. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Las propiedades físicas y similares del EVOH (C) así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo Comparativo 9

30 80 partes en peso del EVOH (F) empleado en el Ejemplo 1 y 20 partes en peso de un EVOH con un bajo grado de saponificación que tenía un contenido en etileno del 32 mol%, un grado de saponificación del 97,0%, una MFR de 1,2 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) y un punto de fusión de 171°C se mezclaron en seco. Entonces se realizaron una extrusión de doble husillo, pelletización y secado con aire caliente como en el Ejemplo 1, obteniéndose una composición de resina. Se midieron los contenidos de compuestos de ácido fosfórico (en términos de grupos fosfato), de ácido acético e ión Na (en términos de elemento metálico) del EVOH de bajo grado de saponificación, resultando ser de 50 ppm, 300 ppm y 200 ppm respectivamente. La velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de la composición de resina era de 1,7 g/10 min Utilizando la composición de resina así obtenida, se realizaron una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa como en el Ejemplo 1. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión y estiramiento. Los componentes y similares de la composición de resina así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo Comparativo 10

45 50 partes en peso del EVOH (F) empleado en el Ejemplo 1 y 50 partes en peso del EVOH de bajo grado de saponificación del Ejemplo comparativo 9 se mezclaron en seco. Entonces se realizaron una extrusión de doble husillo, pelletización y secado con aire caliente como en el Ejemplo 1, obteniéndose una composición de resina. La velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de la composición de resina era de 1,6 g/10 min Utilizando la composición de resina así obtenida, se realizaron una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa como en el Ejemplo 1. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad y estiramiento. Se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión como en el Ejemplo comparativo 1. Los componentes y similares de la composición de resina así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

Ejemplo Comparativo 11

80 partes en peso del EVOH (F) empleado en el Ejemplo 1 y 20 partes en peso de un EVOH con un bajo grado de saponificación que tenía un contenido en etileno del 44 mol%, un grado de saponificación del 96,5%, una MFR de 5,0 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) y un punto de fusión de 157°C se mezclaron en seco. Entonces se realizaron una extrusión de doble husillo, pelletización y secado con aire caliente como en el Ejemplo 1, obteniéndose una composición de resina. Se midieron los contenidos de compuestos de ácido fosfórico (en términos de grupos fosfato), de ácido acético e ión Na (en términos de elemento metálico) del EVOH de bajo grado de saponificación, resultando ser de 50 ppm, 200 ppm y 120 ppm respectivamente. La velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) de la composición de resina era de 2,2 g/10 min Utilizando la composición de resina así obtenida, se realizaron una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa como en el Ejemplo 1. Éstas se estudiaron en cuanto a su tasa de transmisión de oxígeno, tasa de transmisión de dióxido de carbono y turbiedad, y estiramiento. Se evaluaron en cuanto a su resistencia a la flexión como en el ejemplo Comparativo 1. Los componentes y similares de la composición de resina así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 2 y 3 respectivamente.

	EVOH modificado (C)					EVOH (F)			Comp. resina	
	Comp. epoxi (B)	Cont. unid. estruc. (l) (mol%)	Cont. en etileno (mol%)	P. fus. (°C)	MFR (g/10 min)	Cont. en etileno (mol%)	P. fus. (°C)	MFR (g/10 min)	Ratio peso (C)/(F)	MFR (g/10 min)
Ejp. 1	1,2-epoxibutano	4,8	32	141	2,5	32	183	1,6	20/80	1,9
Ejp. 2	1,2-epoxibutano	7	44	109	5	32	183	1,6	20/80	2,2
Ejp. 3	epoxipropano	5,5	32	132	7	32	183	1,6	20/80	2,3
Ejp. 4	epoxipropano	5,5	32	132	7	32	183	1,6	50/50	3,5
Ejp. 5	epoxipropano	5,5	32	132	7	44	165	5,5	20/80	6,0
Ejp. 6	epoxipropano	8	44	105	5	32	183	1,6	10/90	2,0
Ejp. 7	epoxipropano	8	44	105	5	32	183	1,6	20/80	2,2
Ejp. 8	epoxipropano	8	44	105	5	32	183	1,6	50/50	3,0
Ejp. 9	epoxipropano	8	44	105	5	44	165	5,5	20/80	5,6
Ejp. 10	epoxipropano	8	44	105	5	27	191	3,9*1)	20/80	5,1*1)
Ejp. 11	epoxipropano	8	44	105	5	32*2)	183	1,6	20/80	2,2
Ejp. 12	glicidol	5	32	135	1,8	32	183	1,6	20/80	1,8
Ejp. 13	glicidol	6	44	127	1,6	44	165	5,5	20/80	4,5
Ejp. comp. 1	-	-	-	-	-	32	183	1,6	0/100	1,6
Ejp. comp. 2	-	-	-	-	-	44	165	5,5	0/100	5,5
Ejp. comp. 3	*3)	*4)	32	*4)	2,5	32	183	1,6	20/80	1,9
Ejp. comp. 4	1,2-epoxibutano	4,8	32	141	2,5	32	-	-	100/0	2,5
Ejp. comp. 5	1,2-epoxibutano	7	44	109	5	-	-	-	100/0	5
Ejp. comp. 6	epoxipropano	5,5	32	132	7	-	-	-	100/0	7
Ejp. comp. 7	glicidol	5	32	135	1,8	-	-	-	100/0	1,8
Ejp. comp. 8	glicidol	6	44	127	1,6	-	-	-	100/0	1,6
Ejp. comp. 9	EVOH de bajo grado de saponificación		32	171	1,2	32	183	1,6	20/80	1,7
Ejp. comp. 10	EVOH de bajo grado de saponificación		32	171	1,2	32	183	1,6	50/50	1,6
Ejp. comp. 11	EVOH de bajo grado de saponificación		44	157	5	32	183	1,6	20/80	2,2

*1) Medido a 210°C; *2) Tratamiento ácido bórico; *3) Diglicidil éter de Bisfenol A; *4) No medido

Tabla 2

	Vel. transm. oxígeno *1)	Vel. Transm. CO ₂ gas*1)	Módulo de Young (kgf/mm ²)	Resistencia a tracción producción (kgf/mm ²)	Alargamiento a la tracción en rotura (%)	Turbidez (%)	Resist. a flexión (Np1) *2)	Max. Plegado de lámina monocapa (tiempo)	Estirab. lámina multicapa
Ejp. 1	0,5	2,2	176	6,4	306	0,1	90	4,0x4,0	A
Ejp. 2	0,6	2,6	172	6,3	323	0,3	160	4,25x4,25	A
Ejp. 3	0,4	1,7	168	6,4	313	0,1	90	3,75x3,75	A
Ejp. 4	0,7	2,9	113	4,1	362	0,1	150	3,75x3,75	A
Ejp. 5	0,5	2,0	120	5,4	387	0,2	270	3,25x3,25	A
Ejp. 6	0,5	1,9	186	7,1	305	0,3	120	3,75x3,75	A
Ejp. 7	0,7	2,6	167	5,6	329	0,3	190	4,25x4,25	A
Ejp. 8	2,3	9,0	111	4,7	308	0,4	220	4,0x4,0	A
Ejp. 9	2,5	9,2	119	5,5	383	0,1	300	3,25x3,25	A
Ejp. 10	0,3	1,3	142	5,4	317	0,3	180	4,0x4,0	A
Ejp. 11	0,7	2,7	167	6,4	330	0,2	180	4,25x4,25	A
Ejp. 12	0,4	1,4	168	6,5	310	0,1	110	3,5x3,5	B
Ejp. 13	1,7	6,5	119	5,6	362	0,1	290	3,75x3,75	A
Ejp.comp. 1	0,3	1,8	205	7,9	191	0,4	34	2,25x2,25	E
Ejp.comp. 2	1,5	6,2	145	7,0	224	0,3	47	Inestirable	E
Ejp.comp. 3	1,0	4,7	206	8,0	199	0,6	37	2,25x2,25	E
Ejp.comp. 4	2,5	11	46	5,3	278	0,1	160	3,75x3,75	B
Ejp.comp. 5	10,0	37	36	3,1	333	0,1	300	4,5x4,5	A
Ejp.comp. 6	1,5	6,0	31	3,9	302	0,1	160	4,0x4,0	A
Ejp.comp. 7	0,7	3,7	22	3,1	292	0,1	180	3,75x3,75	B
Ejp.comp. 8	2,7	13	15	3,4	336	0,1	220	4,0x4,0	A
Ejp.comp. 9	0,5	2,5	203	7,5	206	0,4	37	2,25x2,25	E
Ejp.comp. 10	0,9	3,7	201	6,8	229	0,3	41	2,25x2,25	D

Ejp.comp. 11	0,6	2,9	192	7,3	216	1,0	40	2,25x2,25	D
*1) Unidad: cc.20 $\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$; *2) Np1: Número de pliegues hasta que se forme un poro;									
Tabla 3									

5 Tal como se muestra más arriba, las composiciones de resina que contienen un EVOH no modificado (F) y un EVOH modificado (C) con una unidad estructural (I) (Ejemplos 1-13) tienen propiedades muy mejoradas en cuanto a flexibilidad, resistencia a la flexión y estiramiento a pesar de su alta velocidad de transmisión de oxígeno en comparación con los con sólo EVOH (F) no modificado (Ejemplos Comparativos 1 y 2). Por otra parte, en el Ejemplo Comparativo 3 donde se utilizó diglicidil éter de bisfenol A, que es un compuesto epoxi polifuncional, en lugar de un compuesto epoxi monofuncional (B) con un peso molecular no superior a 500, no se obtuvieron los efectos en la mejora de la flexibilidad, resistencia a la flexión y estirabilidad mencionados anteriormente.

10 En comparación con los casos donde sólo se empleó un EVOH modificado (C) (Ejemplos Comparativos 4 a 8), la composición de resina que comprende un EVOH (F) y un EVOH modificado (C) con una unidad estructural (I) (Ejemplos 1-13) demuestran tener una muy mejoradas propiedades barrera al oxígeno a la vez que mantienen una mayor flexibilidad, mayor resistencia a la flexión y mayor estirabilidad que la inherente al EVOH modificado (C). Por otra parte, cuando se utilizan las composiciones de resina que contienen un EVOH (F) y un EVOH de bajo grado de saponificación (Ejemplos Comparativos 9 a 11, no se consiguieron los citados efectos de mejora de la flexibilidad, resistencia a la flexión y estirabilidad.

Ejemplo 14

20 Se utilizó un "UE320" fabricado por Japan Polychem. Co., Ltd., (MFR = 0,7 g/10 min, a 190°C bajo una carga de 2.160 g) como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), "Admer NF500" fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., (MFR = 1,8 g/10 min, a 230°C-2160 g) como resina adhesiva, y la composición de resina preparada en el Ejemplo 1, como material barrera. Se preparó un parison para cinco capas de tres tipos que tenía una constitución en capas LLDPE / resina adhesiva/material barrera/resina adhesiva / LLDPE, mediante una moldeadora por soplado TB-ST-6P fabricada por Suzuki Seiko-sho, Co., Ltd., al mismo tiempo que se establecía la temperatura de extrusión para cada resina y la temperatura de la matriz a 210°C. El parison se moldeó por soplado a 15°C y se enfrió durante 20 segundos, produciendo una botella de 25 500 ml que comprendía un artículo moldeado por soplado multicapa. La botella tenía un espesor de capa total de 500 µm y una constitución de capas: (dentro) LLDPE / resina adhesiva / material barrera / resina adhesiva / LLDPE (fuera) = 210/20/30/20/220 µm. Se pudo moldear la botella sin ningún problema particular. Además, la botella tenía un buen aspecto.

Ejemplo 15

30 Se produjo una película multicapa (resina de nylon 6 / material barrera / resina adhesiva / resina de LLDPE) en las condiciones que se muestran a continuación mediante el uso de una co-extrusora para cuatro capas de cuatro tipos empleando la composición de resina preparada en el Ejemplo 1 como material barrera. La constitución de la película comprendía 10 µm de la resina de nylon 6 ("Ube nylon 1022B" fabricado por Ube Industries, Ltd.), 20 µm del material barrera, 10 µm de la resina adhesiva ("Admer NF500" fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.) y 60 µm de la resina LLDPE ("ULTZEX 3520L" fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.).

Las condiciones de moldeo por co-extrusión son como sigue.

Constitución en capas:

Resina de nylon 6/material barrera/resina adhesiva/resina de LLDPE (espesor: 10/20/10/60 en µm).

40 Temperatura de extrusión de la resina de nylon 6:

C1/C2/C3/C4 = 230/240/250/250°C.

Temperatura de extrusión de la resina adhesiva:

C1/C2/C3 = 170/170/220/220°C

Temperatura de extrusión del material barrera:

45 C1/C2/C3/C4 = 175/210/230/230°C

Temperatura de extrusión de la resina de LLDPE:

C1/C2/C3 = 170/170/220/220°C

Temperatura del adaptador: 250°C

Temperatura de la matriz: 250°C

Especificaciones de la extrusora para cada una de las resinas y matriz de tipo en T:

Resina de nylon 6: extrusora de 40 ϕ , modelo UT-40-H (fabricada por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.)

Resina adhesiva: extrusora de 40 ϕ , modelo 10VSE-40-22 (fabricada por Osaka Seiki Co., Ltd.).

5 Material barrera: extrusora de 40 ϕ , modelo VSVE-40-24 (fabricada por Osaka Seiki Co., Ltd.)

Resina de LLDPE: extrusora de 65 ϕ , modelo 20VS-65-22 (fabricada por Osaka Seiki Co., Ltd.)

Matriz de tipo en T: extrusión para cuatro capas de cuatro tipos de 650 mm de ancho (fabricación por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.).

Temperatura del rodillo de enfriamiento: 30°C

10 Velocidad de estirado: 8 m/min

Se obtuvo un recipiente termoformado mediante termoformación de la película multicapa resultante de modo tal que la resina de LLDPE pueda ir del lado interior de la capa del recipiente mediante una máquina termoformadora (R530 fabricada por Multivac Inc.). Específicamente, se obtuvo un recipiente termoformado calentando la película multicapa a una temperatura de molde de 100°C durante 2 segundos y termoformándola en una forma del molde (sólido rectangular de 130 mm de largo, 110 mm de ancho y 60 mm de profundidad) por medio de aire comprimido (presión: 5 kgf/cm²). El aspecto del recipiente termoformado obtenido se observó visualmente. El recipiente se estiró uniformemente sin ninguna irregularidad o desviación local del espesor. Además, tenía buena transparencia y también buen aspecto.

15

Ejemplo 16

20 Se produjo una lámina multicapa (resina de polipropileno / resina adhesiva / material barrera / resina adhesiva / resina de polipropileno) en las condiciones que se muestran a continuación mediante el uso de una co-extrusora para cinco capas de tres tipos empleando la composición de resina preparada en el Ejemplo 10 como material barrera. La constitución de la película comprendía 420 μ m de la resina de polipropileno ("Idemitsu Polypropylene E-203G" fabricada por Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.) de las capas interior y exterior, 40 μ m de la resina adhesiva ("Admer QF551" fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.) y 80 μ m del material barrera de la capa central.

25

Se obtuvo un recipiente termoformado mediante la termoformación de la lámina multicapa resultante mediante el uso de una máquina termoformadora (máquina de moldeo profundo por estiramiento a presión bajo vacío, modelo FX-0431-3, fabricada por Asano Laboratories Co., Ltd.) en forma de una copa redonda (forma del molde: parte superior de 75 mm de ϕ , parte inferior de 60 mm ϕ , profundidad de 75 mm, coeficiente de estirado S = 1,0) a una temperatura de la lámina de 160°C por medio de aire comprimido (presión: 5 kgf/cm²).

30

Las condiciones de moldeo son como sigue.

Temperatura del calentador: 400°C

35 Tapón: 45 ϕ x 65 mm

Temperatura del tapón: 150°C

Temperatura del molde: 70°C

El aspecto del recipiente termoformado con forma de copa obtenido se observó visualmente. El recipiente se estiró uniformemente sin ninguna irregularidad o desviación local del espesor. Además, tenía buena transparencia y también buen aspecto.

40

Ejemplo 17

Se produjo una película multicapa (resina de poliestireno / resina adhesiva / material barrera / resina adhesiva / resina de poliestireno) en las condiciones que se muestran a continuación mediante el uso de una co-extrusora para cinco capas de tres tipos empleando la composición de resina preparada en el Ejemplo 7 como material barrera. La constitución de la película comprendía 425 μ m de la resina de poliestireno ("Idemitsu Polystyrol ET-61" fabricada por Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.) de las capas interior y exterior, 50 μ m de la resina adhesiva ("Melthene M-5420" fabricada por Tosoh Corp.) y 50 μ m del material barrera de la capa central.

45

- Se obtuvo un recipiente termoformado mediante la termoformación de la lámina multicapa resultante mediante el uso de una máquina termoformadora (máquina de moldeo profundo por estiramiento a presión bajo vacío, modelo FX-0431-3, fabricada por Asano Laboratories Co., Ltd.) en forma de una copa redonda (forma del molde: parte superior de 75 mm de \varnothing , parte inferior de 60 mm \varnothing , profundidad de 75 mm, coeficiente de estirado $S = 1,0$) a una temperatura de la lámina de 150°C por medio de aire comprimido (presión: 5 kgf/cm²). Las condiciones de moldeo son como sigue.

Temperatura del calentador: 400°C

Tapón: 45 \varnothing x 65 mm

Temperatura del tapón: 120°C

- 10 Temperatura del molde: 70°C

El aspecto del recipiente termoformado obtenido se observó visualmente. El recipiente no tenía fisuras, ninguna irregularidad y ninguna desviación local del espesor y se había estirado uniformemente. Además, tenía buena transparencia y también buen aspecto.

Ejemplo 18

- 15 Se utilizó la composición de resina preparada en el Ejemplo 11 como material barrera, un polietileno modificado con anhídrido maleico ("Admer NF500" fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.) como resina adhesiva y un polietileno reticulable en agua ("Mordakes" fabricado por Sumitomo Bakelite Co., Ltd.) como poliolefina reticulable. Cada una de las resinas mencionadas anteriormente alimentó una moldeadora por co-extrusión ("M50/28D" fabricada por Leonard Co.) para la producción multicapa de tubos, obteniéndose
- 20 una tubería multicapa con un diámetro exterior de 20 mm que comprendía el material barrera (capa exterior) / la capa de resina adhesiva / la poliolefina degradable (capa interior). Los espesores de la capa exterior, la capa de resina adhesiva y la capa interior en la tubería multicapa obtenida eran respectivamente de 100 μ m, 50 μ m y 1.850 μ m. La capa interior de la tubería multicapa resultante se reticuló en agua haciendo pasar vapor de agua (temperatura 150°C; presión 4 kg/cm²) por la tubería multicapa durante 3
- 25 minutos. Después se midió la propiedad barrera al oxígeno de esta tubería multicapa mediante el método descrito más adelante. La propiedad barrera al oxígeno se evaluó en base al aumento de velocidad del oxígeno disuelto. Cuanto menos aumentaba la velocidad del oxígeno disuelto, mejor era la propiedad barrera al oxígeno.

- 30 Al hacer circular agua desde donde se había eliminado el oxígeno disuelto por medio de una columna de carga que contenía estaño metálico por la tubería resultante, se midió el aumento de velocidad del oxígeno disuelto en el agua a 70°C en las condiciones: 20°C y RH del 65%. El aumento de velocidad en μ g/litro·h utilizado aquí indica que el oxígeno disuelto aumenta a una velocidad de 1 μ g/h por litro de agua en la tubería. En otras palabras, cuando V1 cc representa el volumen de agua en todo el aparato incluida la tubería, V2 cc representa el volumen de agua en la tubería y B μ g/litro·h representa el aumento por unidad
- 35 de tiempo de la concentración de oxígeno en el agua que circula en el aparato, el aumento de velocidad de oxígeno disuelto mencionado anteriormente (A μ g/litro·h) es un valor calculado a partir de $A = B (V1/V2)$. La tubería multicapa tenía un aumento de velocidad de oxígeno disuelto de 5 μ g/litro·h, lo que demuestra una buena propiedad barrera al oxígeno.

Ejemplo 19

- 40 Se utilizó un poliuretano termoplástico basado en poliéster ("Kuramilon U-2190" fabricado por Kuraray Co., Ltd.) como elastómero de poliuretano termoplástico, la composición de resina preparada en el Ejemplo 11 como material barrera y una composición resinosa que comprendía 70 partes en peso de un copolímero de etileno-acetato de vinilo ("Evaflex EV-460" fabricado por DuPont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.) y 30 partes
- 45 en peso de una resina adhesiva basada en un copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con anhídrido maleico ("Admer VF500" fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.) como capa sellante.

Con las resinas y la composición resinosa descritas anteriormente, se llevó a cabo una co-extrusión en las condiciones que se muestran a continuación, para producir una película multicapa que tenía una constitución en capas de elastómero de poliuretano termoplástico (50 μ m) / material barrera (10 μ m) / material sellante (30 μ m).

- 50 Las condiciones de la polimerización son como sigue:

Constitución de las capas:

ES 2 484 376 T3

Elastómero de poliuretano termoplástico / material barrera / capa sellante (espesor 50/10/30 en μm).

Temperatura de extrusión del elastómero de poliuretano termoplástico:

C1/C2/C3 = 195/200/200°C

Temperatura de extrusión del material barrera:

5 C1/C2/C3 = 175/210/210°C

Temperatura de extrusión del material sellante:

C1/C2/C3 = 150/200/210°C

Temperatura de la matriz: 210°C

Especificaciones de la extrusora para cada resina y matriz de tipo en T:

10 Elastómero de poliuretano termoplástico:

Extrusora de 20 ϕ para uso en laboratorio, CO-EXT de tipo ME (fabricada por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.)

Material barrera:

Extrusora de 25 ϕ , modelo P25-18AC (fabricada por Osaka Seiki Co., Ltd.).

Material sellante:

15 Extrusora de 32 ϕ , modelo GT-32-A (fabricada por Research Laboratory Ltd.)

Of Plastics Technology Co.,

Matriz de tipo en T:

Extrusión para tres capas de tres tipos de 300 mm de ancho (fabricada por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.).

por Research Laboratory Of

20 Temperatura del rodillo de enfriamiento: 50°C

Velocidad de estirado: 4 m/min

25 La humedad de la película multicapas preparada anteriormente se acondicionó a 20°C y una RH del 65% durante 5 días. Se midieron para las dos muestras con la humedad acondicionada mencionadas más arriba las velocidades de transmisión de oxígeno utilizando un aparato MOCON OX-TRAN 2/20, fabricado por Modern Control, Inc., de acuerdo con JIS K7126 (Método de Igual Presión), en condiciones de 20°C y RH del 65% y se calculó el promedio de las mismas. La velocidad de transmisión de oxígeno de la película multicapa de este Ejemplo fue de 0,8 $\text{cc/m}^2 \cdot \text{día} \cdot \text{atm}$.

30 Después, con la película multicapa se evaluó la aptitud para el envasado superficial. En una película de dos capas, como material de cubierta 4, que comprendía una película de tereftalato de polietileno de 100 μm de espesor ("Lumirror #100" fabricado por Toray Industries, Inc.) y una película de un copolímero de etileno-acetato de vinilo de 40 μm de espesor ("Lamilon SR-L10" fabricado por Sekisui Film Nishin-ippon Co., Ltd.) laminadas conjuntamente por laminación en seco, un contenido (jamón en lonchas) 5 se colocó mientras se orientaba la capa de copolímero de etileno-acetato de vinilo hacia el jamón en lonchas. Después, para su evaluación se sometió la película a envasado superficial utilizando una probadora de envasado superficial (máquina de moldeo profundo por estiramiento a presión bajo vacío, modelo FX-0431-3, fabricada por Asano Laboratories Co., Ltd.) (véase la Fig. 9).

40 Se precalentó la película con un precalentador 1 establecido en 100°C. Después, la película multicapa 3 mencionada anteriormente se formó al vacío por medio de un molde superior 2 (dispositivo de control de la temperatura) mantenido a 90°C. Posteriormente, el molde superior 2 y un molde inferior 7 se acoplaron y luego el interior de los moldes se llevó al vacío mediante desgaseado haciendo el vacío en los tubos 8 y 9. Tras haber alcanzado el vacío el interior de los moldes, se accionó un sellador térmico 6 montado en una base de sellador térmico 10 para sellar térmicamente en forma circular alrededor del jamón en lonchas. Después, el interior del molde volvió a presión atmosférica, produciendo un envasado superficial en el que la película a evaluar se formó en estrecho contacto con la superficie del contenido, el jamón en lonchas.

- 5 En cuanto al envasado superficial formado, el aspecto del envasado se evaluó con respecto a dos puntos, la capacidad de mantener ("mantenimiento") el contenido con su forma (grado de deformación del contenido) y estado de las arrugas formadas. Como consecuencia, en el envasado superficial que comprende la película multicapa de la presente invención no había casi ningún cambio en la forma del contenido y la película mantenía bien la forma del contenido. Además, no se formaron arrugas y, por tanto, se mostró un buen nivel de contacto.

Ejemplo 20

- 10 La composición de resina preparada en el Ejemplo 11 se utilizó como material barrera, "Eveflex EV-340" fabricado por DuPont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd., se utilizó como resina de EVA, y "Admer VF-600" fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., se utilizó como resina adhesiva. Con las resinas mencionadas anteriormente, se produjo una lámina multicapa con una constitución en capas de resina de EVA / resina adhesiva / material barrera / resina adhesiva / resina de EVA (= 300/50/50/50/300 μm), en las siguientes condiciones mediante la utilización de una co-extrusora para cinco capas de tres tipos.

Las condiciones de la polimerización son como sigue:

- 15 Constitución de capas:

Resina de EVA / resina adhesiva / material barrera / resina adhesiva / resina de EVA (espesor: 300/50/50/50/300 en μm)

Temperatura de extrusión de cada resina:

C1/C2/C3/matriz = 170/170/220/220°C

- 20 Especificaciones de la extrusora para cada resina y matriz de tipo en T:

Resina de EVA:

Extrusora de 32 ϕ , modelo GT-32-A (fabricada por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.)

Resina adhesiva:

- 25 Extrusora de 25 ϕ , modelo P25-18AC (fabricada por Osaka Seiki Co., Ltd.).

Material barrera:

Extrusora de 20 ϕ para uso en laboratorio, CO-EXT de tipo ME (fabricada por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.)

Matriz de tipo en T:

- 30 Extrusión para 5 capas de 3 tipos de 300 mm de ancho (fabricada por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.).

Temperatura del rodillo de enfriamiento: 50°C

Velocidad de estirado: 4 m/min

- 35 La lámina multicapa preparada anteriormente se colocó en una máquina estiradora biaxial de tipo con pantógrafo fabricada por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd., y se sometió a estiramiento biaxial simultáneo a un coeficiente de estirado de 3 x 3 a 70°C. La lámina multicapa mencionada anteriormente mostró buena capacidad de estiramiento. Después del estirado, la película multicapa estirada tenía pocas fisuras, pocas irregularidades y poca desviación local del espesor y, por tanto, tenía un buen aspecto (transparencia, geles y granos).

- 40 La humedad de la película multicapa preparada anteriormente se acondicionó a 20°C y una RH del 100% durante 5 días. Se midieron para las dos muestras con la humedad acondicionada mencionadas más arriba las velocidades de transmisión de oxígeno utilizando un aparato MOCON OX-TRAN 2/20, fabricado por Modern Control, Inc., de acuerdo con JIS K7126 (Método de Igual Presión) en condiciones de 20°C y RH del 100% y se calculó el promedio de las mismas. La velocidad de transmisión de oxígeno de la película multicapa estirada de este Ejemplo fue de 1,3 $\text{cc/m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$, demostrándose una buena propiedad barrera
- 45 al gas.

- Además, la capacidad de contracción térmica obtenida cuando se utiliza la película multicapa estirada preparada anteriormente como película contraíble por calor se evaluó de acuerdo con el método descrito a continuación. Específicamente, la película multicapa estirada anterior se sumergió en agua caliente a 90°C durante un minuto y se determinó el porcentaje de contracción superficial. La película multicapa estirada de este Ejemplo tenía un porcentaje de contracción superficial del 57% y, por tanto, mostró una buena capacidad de contracción térmica.

Ejemplo 21

Se produjo una resina de poliéster termoplástico de acuerdo con el método mencionado a continuación.

- Se preparó una pasta que comprendía 100,000 partes en peso de ácido tereftálico y 44,830 partes en peso de etilenglicol y se añadieron a la misma 0,010 partes en peso de dióxido de germanio, 0,010 partes en peso de ácido fosforoso y 0,010 partes en peso de hidróxido de tetraetilamonio. La masa resultante se calentó bajo presión (presión absoluta de 2,5 kg/cm²) a 250°C para su esterificación hasta un grado de esterificación del 95%, obteniéndose así un oligómero. El oligómero resultante se sometió a policondensación por fusión bajo presión reducida de 1 mmHg a una temperatura de 270°C para obtener un poliéster con una viscosidad intrínseca de 0,50 dl/g. El poliéster resultante se extrusionó mediante una boquilla en un hilo, se enfrió con agua y se granuló en gránulos de columna (diámetro: aproximadamente 2,5 mm, longitud: aproximadamente 2,5 mm). Los pellets resultantes se presecaron a 160°C durante 5 horas y se cristalizaron. Se obtuvo así un prepolímero de poliéster.

- El contenido en unidad estructural del prepolímero de poliéster resultante se midió por NMR. El contenido de unidades ácido tereftálico, el contenido de unidades etilenglicol y el contenido de unidades dietilenglicol producidos como subproductos del poliéster fueron respectivamente del 50,0 mol%, 48,9 mol% y 1,1 mol%. El contenido de grupo carboxilo terminal así como el punto de fusión del poliéster se midieron de acuerdo con los métodos mencionados anteriormente y fueron respectivamente de 38 µeq/g y 253°C. El prepolímero de poliéster resultante se presecó a 160°C durante 5 horas y se cristalizó.

- El prepolímero de poliéster cristalizado se sometió a polimerización en fase sólida en un dispositivo de polimerización en fase sólida, al vacío, de tipo con rodillo, bajo presión reducida de 0,1 mmHg a 220°C durante 10 horas, hasta una resina de poliéster que tenía un peso molecular incrementado. Los valores característicos de la resina de poliéster termoplástico obtenida se midieron de acuerdo con los métodos mencionados a continuación.

- (1) Contenido en Unidad Estructural en el Poliéster:

El contenido de cada unidad estructural en el poliéster se determinó a partir de un espectro (medido por "JNM-GX-500" fabricado por JEOL Ltd.) de ¹H-NMR (resonancia magnética nuclear) del poliéster utilizando ácido trifluoroacético deuterizado como disolvente.

- (2) Viscosidad Intrínseca del Poliéster:

- Se tomó una muestra de la capa de poliéster de parte del cuerpo de un recipiente multicapa y se midió su viscosidad intrínseca en un disolvente mixto de peso equivalente de fenol y tetracloroetano, a 30°C, utilizando un viscosímetro Ubbelohde (modelo "HRK-3" fabricado por Hayashi Seisakusho Co. Ltd.).

- (3) Temperatura de Transición Vítreas y Punto de Fusión del Poliéster:

- Se tomó una muestra de la capa de poliéster de parte del cuerpo de un recipiente multicapa y se midieron su temperatura de transición vítrea así como su punto de fusión mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC) de acuerdo con JIS K7121, por medio de un calorímetro de exploración diferencial (DSC), modelo RDC220/SSC5200H fabricado por Seiko Instruments & Electronics Ltd. Precisamente, en el dispositivo, se mantuvo la muestra a 280°C durante 5 minutos, después se enfrió a 30°C a una velocidad de enfriamiento de 100°C/min, se mantuvo a esta temperatura durante 5 minutos, y luego se calentó a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Para la calibración de la temperatura se emplearon indio y plomo. La temperatura de transición vítrea tal como se menciona aquí indica la temperatura de transición vítrea media (T_{mg}) de acuerdo con JIS K7121, y el punto de fusión tal como se menciona aquí, indica el punto pico en la fusión (T_{pm}) de acuerdo con la misma.

- Los contenidos de unidad de ácido tereftálico, unidad de etilenglicol y unidad de dietilenglicol en la resina de poliéster termoplástico obtenida fueron respectivamente del 50,0 mol%, 48,9 mol% y 1,1 mol%. La viscosidad intrínseca, el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea fueron respectivamente de 0,83 dl/g, 252°C y 80°C.

Con la composición de resina preparada en el Ejemplo 1 y el poliéster termoplástico (PES) preparado mediante el método descrito anteriormente, se obtuvo un parisón de tres capas de dos tipos de PES / composición de resina / PES, mediante moldeo por co-inyección empleando una máquina de moldeo por soplado y estiramiento por co-inyección (modelo SL160, cuatro cavidades) fabricada por KORTEC/HUSKY.

5 Concretamente, la temperatura de la zona de inyección del PES era de 280°C; la temperatura de la zona de inyección de la composición de resina era de 210°C; la temperatura del bloque de canal caliente en el que el PES y la composición de resina se combinaron era de 270°C; la temperatura del núcleo de molde de inyección era de 10°C; y la temperatura de la cavidad del molde inyección era de 10°C. Cuando se observó visualmente el parisón no se descubrieron estrías y, por tanto, el borde de ataque de la capa de

10 composición de resina en la boca del parisón estaba en buen estado.

A continuación, se llevó a cabo un moldeo por estiramiento y soplado calentando el parisón a 105°C de temperatura superficial utilizando una máquina de moldeo por estiramiento y soplado (modelo LB01, una cavidad de 530 ml) fabricada por Crupp Corpoplast Maschinenbau, para producir un recipiente multicapa moldeado por soplado por inyección del tipo para tres capas de dos tipos. Cuando se observó visualmente el recipiente moldeado por soplado, no se encontraron estrías, burbujas ni geles y, por tanto, el recipiente tenía buen aspecto. En el recipiente multicapa moldeado por soplado obtenido se midió la incidencia de la deslaminación en el recipiente, la turbidez del cuerpo del recipiente y la velocidad de transmisión de oxígeno del recipiente con los métodos que se indican a continuación.

15

(1) Incidencia de la Deslaminación en el Recipiente Multicapa:

20 Se cargaron 100 botellas moldeadas con agua como contenido y se sellaron herméticamente con un tapón bajo presión normal. Cada botella con su cuerpo mantenido horizontalmente se dejó caer espontáneamente desde una altura de 60 cm sobre una plataforma triangular con una longitud de 20 cm y con un ángulo de 90° en su fragmento orientado hacia la botella cayendo. La prueba de caída se realizó sólo una vez, apuntando el fragmento de la plataforma al centro del cuerpo de la botella. A partir del número de botellas

25 en las que tuvo lugar la deslaminación, se calculó la incidencia de la deslaminación de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Incidencia de la deslaminación} = \left[\frac{\text{(número de botellas en las que tuvo lugar la deslaminación)}}{100} \right] \times 100 (\%)$$

(2) Turbidez del Recipiente Multicapa:

30 El cuerpo de la botella obtenida se dividió en cuatro partes iguales alrededor de la circunferencia en su centro y se midió la turbidez interna de cada una de estas cuatro partes con un medidor completo de transmitancia de luz con esfera integradora Poic / reflectancia de luz (modelo HR-100 de Murakami Color Technology Laboratories) de acuerdo con ASTM D1003-61. Se promediaron los datos y el valor medio resultante indicaba la turbidez de la botella.

35 (3) Velocidad de Transmisión de Oxígeno del Recipiente Multicapa:

La botella obtenida se acondicionó a 20°C y una RH del 65%, y se midió la velocidad de transmisión de oxígeno por cada botella (cc/recipiente-día-atm) mediante un medidor de la velocidad de transmisión de oxígeno (OX-TRAN-10/50A fabricado por Modern Control, Inc.).

40 Los resultados de la evaluación mencionada más arriba se resumen en la Tabla 4. Además, cuando se observó el aspecto del recipiente producido por moldeo por estiramiento y soplado del parisón no se encontraron estrías, burbujas ni geles y, por tanto, el recipiente tenía buen aspecto.

Ejemplo 22

Se llevó a cabo la evaluación de la misma forma que en el Ejemplo 21, salvo que se utilizó la composición de resina preparada en el Ejemplo 4 como composición de resina. Los resultados se indican en la Tabla 4.

45 **Ejemplo 23**

Se llevó a cabo la evaluación de la misma forma que en el Ejemplo 21, salvo que se utilizó la composición de resina preparada en el Ejemplo 4 como composición de resina. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Ejemplo 24

50 Se llevó a cabo la evaluación de la misma forma que en el Ejemplo 21, salvo que se utilizó la composición de resina preparada en el Ejemplo 11 como composición de resina. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Ejemplo 25

Se llevó a cabo la evaluación de la misma forma que en el Ejemplo 21, salvo que se utilizó la composición de resina preparada en el Ejemplo 12 como composición de resina. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 12

- 5 Se llevaron a cabo evaluaciones de la moldeabilidad del parísón, incidencia de la deslaminación del recipiente, turbidez del cuerpo del recipiente y velocidad de transmisión de oxígeno del recipiente de la misma forma que en el Ejemplo 21, salvo que se utilizó sólo el EVOH (F) empleado en el Ejemplo 1 en lugar de la composición de resina. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 13

- 10 Se llevaron a cabo evaluaciones de la moldeabilidad del parísón, incidencia de la deslaminación del recipiente, turbidez del cuerpo del recipiente y velocidad de transmisión de oxígeno del recipiente de la misma forma que en el Ejemplo 21, salvo que se utilizó sólo el EVOH (F) empleado en el ejemplo 5 en lugar de la composición de resina. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 14

- 15 Se llevaron a cabo evaluaciones de la moldeabilidad del parísón, incidencia de la deslaminación del recipiente, turbidez del cuerpo del recipiente y velocidad de transmisión de oxígeno del recipiente de la misma forma que en el Ejemplo 21, salvo que se utilizó sólo el EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 1 en lugar de la composición de resina. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 15

- 20 Se llevaron a cabo evaluaciones de la moldeabilidad del parísón, incidencia de la deslaminación del recipiente, turbidez del cuerpo del recipiente y velocidad de transmisión de oxígeno del recipiente de la misma forma que en el Ejemplo 21, salvo que se utilizó la composición del Ejemplo comparativo 9 en lugar de la composición de resina. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 16

- 25 Se llevaron a cabo evaluaciones de la moldeabilidad del parísón, incidencia de la deslaminación del recipiente, turbidez del cuerpo del recipiente y velocidad de transmisión de oxígeno del recipiente de la misma forma que en el Ejemplo 21, salvo que se utilizó la composición del Ejemplo comparativo 10 en lugar de la composición de resina. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 17

- 30 Se llevaron a cabo evaluaciones de la moldeabilidad del parísón, incidencia de la deslaminación del recipiente, turbidez del cuerpo del recipiente y velocidad de transmisión de oxígeno del recipiente de la misma forma que en el Ejemplo 21, salvo que se utilizó la composición del Ejemplo comparativo 11 en lugar de la composición de resina. Los resultados se indican en la Tabla 4.

35

Tabla 4

	Comp. de resina de EVOH formando la capa central				Resultados de la evaluación				
	EVOH modificado (C)			EVOH (F)	Ratio peso (C)/(F)	Moldeabilidad del parísón *1)	Incidencia de deslaminación (%)	Turbidez (%)	Vel. transm. oxígeno *2)
	Compuesto epoxi (B)	Cont. unid. estruct. (l) (mol%)	Contenido en etileno (mol%)	Contenido en etileno (mol%)					
Ejp. 21	1,2-epoxibutano	4,8	32	32	20/80	0	8	2,1	0,012
Ejp. 22	epoxipropano	5,5	32	32	50/50	0	6	2,0	0,014
Ejp. 23	epoxipropano	5,5	32	44	20/80	0	9	2,6	0,017
Ejp. 24	epoxipropano	8	44	32 *3)	20/80	0	7	2,7	0,014
Ejp. 25	glicidol	5	32	32	20/80	0	6	2,0	0,013
Ejp.comp. 12	-	-	-	32	0/100	x	95	2,5	0,011
Ejp.comp. 13	-	-	-	44	0/100	x	85	2,9	0,019
Ejp.comp. 14	1,2-epoxibutano	4,8	32	-	100/0	0	5	2,7	0,019
Ejp.comp. 15	EVOH de bajo grado de saponificación		32	32	20/80	0	78	2,7	0,015
Ejp.comp. 16	EVOH de bajo grado de saponificación		32	32	50/50	0	53	2,6	0,021
Ejp.comp. 17	EVOH de bajo grado de saponificación		44	32	20/80	0	77	3,2	0,018

*1) 0: Un parísón después del moldeo tenía un borde de ataque en buenas condiciones; x: Un parísón después del moldeo tenía un borde de ataque en malas condiciones.

*2) Unidad: cc/recipiente-día-atm

*3) Tratamiento ácido bórico

- Tal como se muestra en los Ejemplos 21-25, los recipientes moldeados por soplado y estiramiento por co-inyección que utilizan las composiciones de resina de la presente invención son superiores en cuanto a la moldeabilidad del parísón, resistencia a la deslaminación, transparencia y propiedad barrera al gas oxígeno. Por contraste, en los Ejemplos Comparativos 12 y 13, en los que se empleó un EVOH (F) no modificado, la
- 5 moldeabilidad del parísón y la resistencia a la deslaminación son muy pobres. En el Ejemplo Comparativo 14, donde sólo se empleó un EVOH modificado (C), la velocidad de transmisión de oxígeno aumenta aunque la resistencia a la deslaminación es buena. Además, en los Ejemplos Comparativos 15 a 17, donde se incorpora un EVOH de bajo grado de saponificación, la incidencia de la deslaminación y la velocidad de transmisión de oxígeno se incrementan.
- 10 En otras palabras, el recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección de la presente invención puede impedir la deslaminación por impacto sin tener una capa de resina adhesiva y es superior en su transparencia y propiedades barrera al gas. Los recipientes son apropiados para conservar varios materiales en buenas condiciones dentro de los mismos durante largos períodos de tiempo y son especialmente útiles para varias bebidas, tales como bebidas carbonatadas, cervezas, vinos y otras, así
- 15 como para alimentos o productos cosméticos.

Ejemplo 26

- 30 partes en peso del EVOH modificado (C) empleado en el Ejemplo de síntesis 1 como EVOH modificado (C) y 70 partes en peso de un polietileno lineal de baja densidad (Ultozex 2022L fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.) como poliolefina (G) se mezclaron en seco. Utilizando una extrusora de doble tornillo de \varnothing 30 mm (TEX-30SS-30CRW-2V fabricada por The Japan Steel Works, LTD.), la mezcla se extrusionó en pellets a una temperatura de extrusión de 210°C bajo las condiciones: velocidad de rotación del tornillo 400 rpm y cantidad de resina de extrusión 25 kg/h. Se aplicó un secado con aire caliente a 80°C durante 16 horas para obtener una composición de resina.
- 20

- A continuación, los pellets de la composición de resina se alimentaron a una máquina de moldeo por inyección equipada con un molde para conformar un artículo moldeado, mostrado en la Fig. 12. Entonces se conformó mediante moldeo por inyección una apertura para líquido con una anilla de tirar acoplada a una tapa con una bisagra. En ese momento, la máquina de moldeo por inyección estaba establecida a una temperatura de cilindro de 230°C y a una temperatura de boquilla de 220°C.
- 25

- La apertura para líquidos así formada con una anilla de tirar se recortó parcialmente en una pequeña pieza. El EVOH modificado (C) en la superficie de corte se tiñó con yodo y la superficie de corte de la pequeña pieza se observó a través de un microscopio óptico. Se determinó así si el EVOH modificado (C) formaba una fase continua o dispersa. La fase continua era el polietileno lineal de baja densidad, donde el EVOH modificado (C) estaba presente como una fase dispersa. La evaluación de la apertura para líquidos con una anilla de tirar se realizó como se describe más adelante. Los componentes y similares de la composición de resina y los resultados de la evaluación y similares del artículo moldeado se resumen en las Tablas 5 y 6 respectivamente.
- 30
- 35

(1) Propiedades barrera (velocidad de transmisión de oxígeno)

- La composición de resina se moldeó por extrusión mediante una matriz en T a 240°C para formar una película de 100 μm de espesor, que entonces se acondicionó: a 20°C y una RH del 65% durante 2 semanas y se determinó la velocidad de transmisión de oxígeno ($\text{cc} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{mm}^2 \cdot \text{día}$) de acuerdo con JIS K7126 a una temperatura de 20°C y RH del 65%, empleando un aparato de medida de velocidad de transmisión OX-TRAN modelo 10/50 (fabricado por Modern Control, Inc., USA).
- 40

(2) Resistencia de la tapa

- La apertura para líquidos con la anilla de tirar se humedeció y acondicionó a una temperatura de 20°C y una RH del 65% durante 2 semanas. Entonces se dejó caer cinco veces desde una altura de 5 m y se comprobaron los daños. La resistencia de la tapa se determine según los criterios mostrados a continuación:
- 45

Criterios:

- 50
- ⊙: Sin deformación tras 5 caídas.
 - O: Sin deformación tras 3 caídas, pero con grietas o daños tras 5 caídas.
 - Δ: Sin deformación tras 1 caída, pero con grietas o daños tras 2 caídas.
 - X: Grietas o daños tras 2 caídas.

(3) Facilidad de apertura

100 aperturas para líquidos con anilla de tirar se abrieron tirando de la anilla con los dedos. Se evaluó la condición de una parte de corte delgada por la fuerza aplicada durante la apertura según los criterios mostrados a continuación:

Criterios:

- 5 : La parte delgada se cortó y era fácil de abrir.
 O: Relativamente fácil de abrir.
 X: Difícil de abrir. La parte delgada no se corta.

(4) Fuerza para tirar de la anilla

100 aperturas para líquidos con anilla de tirar se abrieron tirando de la anilla con los dedos. Se evaluó si se podían abrir fácilmente sin provocar la ruptura de las anillas durante la apertura. La fuerza para tirar de la anilla se determinó según los criterios mostrados a continuación:

Criterios:

- 15 : el número de anillas rotas es de hasta 10.
 O: el número de anillas rotas es más de 10 pero menos de 30.
 Δ: el número de anillas rotas es más de 30 pero menos de 50.
 X: el número de anillas rotas es más de 50.

(5) Resistencia de la bisagra

20 100 aperturas para líquidos con anilla de tirar se humedecieron y acondicionaron a una temperatura de 20°C y una RH del 65%. A continuación se abrieron las tapas y se volvieron a cerrar repetidamente 200 veces. La resistencia de la bisagra se determinó según los criterios mostrados a continuación:

Criterios:

- 25 : el número aperturas en que las bisagras se rompieron es de hasta 10.
 O: el número aperturas en que las bisagras se rompieron es más de 10 pero menos de 30.
 Δ: el número aperturas en que las bisagras se rompieron es más de 30 pero menos de 50.
 X: el número aperturas en que las bisagras se rompieron es más de 50.

(6) Reciclabilidad

30 Los residuos formados durante el moldeo por inyección de las aperturas para líquidos con anilla de tirar, como aquellos formados en una parte lineal, se rompieron y se alimentaron de nuevo a la máquina de moldeo por inyección, y se volvieron a moldear en aperturas para líquidos con anilla de tirar en las mismas condiciones citadas anteriormente. Los artículos moldeados se evaluaron para los puntos arriba descritos excepto para las propiedades barrera.

Ejemplo 27

35 30 partes en peso del EVOH modificado (C) empleado en el Ejemplo de síntesis 3 como EVOH modificado (C), 65 partes en peso de un polietileno lineal de baja densidad (Ultozex 2022L fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.) como poliolefina (G) y 5 partes en peso de una sal metálica de un copolímero aleatorio de etileno-ácido metacrílico (contenido en ácido metacrílico en el copolímero: 7,5 mol%, contraíón: Zn, grado de neutralización: 40%, velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g): 1,1 g/10 min)
 40 compatibilizador (H) se mezclaron en seco. Utilizando una extrusora de doble tornillo de ø 30 mm (TEX-30SS-30CRW-2V fabricada por The Japan Steel Works, LTD.), la mezcla se extrusionó en pellets a una temperatura de extrusión de 210°C bajo las condiciones: velocidad de rotación del tornillo 400 rpm y cantidad de resina de extrusión 25 kg/h. Se aplicó un secado con aire caliente a 80°C durante 16 horas para obtener una composición de resina. Utilizando la composición de resina se realizaron los ensayos de la misma forma
 45 que en Ejemplo 26. Los componentes y similares de la composición de resina y los resultados de la evaluación y similares del artículo moldeado se resumen en las Tablas 5 y 6 respectivamente.

Ejemplo 28

50 20 partes en peso del EVOH (F) empleado en el Ejemplo 5 y 15 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 4 se mezclaron en seco. Utilizando una extrusora de doble tornillo de ø 30 mm (TEX-30SS-30CRW-2V fabricada por The Japan Steel Works, LTD.), la mezcla se extrusionó en pellets a

una temperatura de extrusión de 200°C bajo las condiciones: velocidad de rotación del tornillo 300 rpm y cantidad de resina de extrusión 25 kg/h. Se aplicó un secado con aire caliente a 80°C durante 16 horas para obtener una composición de resina del EVOH (F) y del EVOH modificado (C). A continuación, 35 partes en peso de la composición de resina resultante compuesta por el EVOH (F) y el EVOH modificado (C) y 65 partes en peso de un polietileno lineal de baja densidad (Ultozex 2022L fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.) como poliolefina (G) se mezclaron en seco. Utilizando una extrusora de doble tornillo de \varnothing 30 mm (TEX-30SS-30CRW-2V fabricada por The Japan Steel Works, LTD.), la mezcla se extrusionó en pellets a una temperatura de extrusión de 210°C bajo las condiciones: velocidad de rotación del tornillo 400 rpm y cantidad de resina de extrusión 25 kg/h. Se aplicó un secado con aire caliente a 80°C durante 16 horas para obtener una composición de resina. Utilizando la composición de resina se realizaron los ensayos de la misma forma que en Ejemplo 26. Los componentes y similares de la composición de resina y los resultados de la evaluación y similares del artículo moldeado se resumen en las Tablas 5 y 6 respectivamente.

Ejemplo 29

20 partes en peso del EVOH (F) empleado en el Ejemplo 1 y 15 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 4 se mezclaron en seco. Utilizando una extrusora de doble tornillo de \varnothing 30 mm (TEX-30SS-30CRW-2V fabricada por The Japan Steel Works, LTD.), la mezcla se extrusionó en pellets a una temperatura de extrusión de 200°C bajo las condiciones: velocidad de rotación del tornillo 300 rpm y cantidad de resina de extrusión 25 kg/h. Se aplicó un secado con aire caliente a 80°C durante 16 horas para obtener una composición de resina del EVOH (F) y del EVOH modificado (C). A continuación, 35 partes en peso de la composición de resina resultante compuesta por el EVOH (F) y el EVOH modificado (C), 60 partes en peso de un polietileno lineal de baja densidad (Ultozex 2022L fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.) como poliolefina (G) y 5 partes en peso de material preparado tal como se describe a continuación como compatibilizador (H) se mezclaron en seco. Utilizando una extrusora de doble tornillo de \varnothing 30 mm (TEX-30SS-30CRW-2V fabricada por The Japan Steel Works, LTD.), la mezcla se extrusionó en pellets a una temperatura de extrusión de 210°C bajo las condiciones: velocidad de rotación del tornillo 400 rpm y cantidad de resina de extrusión 25 kg/h. Se aplicó un secado con aire caliente a 80°C durante 16 horas para obtener una composición de resina.

Método de producción del compatibilizador (H):

En una extrusora de doble tornillo de \varnothing 37 que incluye un alimentador de resina (sección de entrada de la extrusora), un alimentador de líquido (sección media de la extrusora) y venteos (proporcionados en dos puntos, antes del alimentador de líquido y antes de la salida de la extrusora), se alimentó un polietileno de ultra baja densidad ("Excellen" (marca) EUL430 fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) (índice de mezcla (MI): 4 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g), contenido en doble enlace: $4,7 \cdot 10^2$ meq/g, densidad: 0,89 g/cm³) a una velocidad de 8 kg/h. Por otra parte, desde el alimentador de líquidos, se añadió una mezcla en solución de trietilamina-borano y 1,3-butanodiol éster de ácido bórico en una relación en peso de 29:71, a una velocidad de 0,2 kg/h (0,058 kg/h para la trietilamina-borano y 0,142 kg/h para el borato de 1,3-butanodiol). Así se obtuvo un polietileno de ultra baja densidad con un índice de mezcla (MI) de 4 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) que tenía en su terminal 0,03 meq/g del grupo borato de 1,3-butanodiol. Este polietileno de ultra baja densidad terminado en un grupo borato de 1,3-butanodiol se empleó como compatibilizador (H).

Extrusora: TEM-35B (Toshiba Machine Co., Ltd.)

D = 37mm, L/D = 53.8

Posición del alimentador de líquido: C8

Posición del venteo: C6 y C14

45 Conjunto de temperaturas

C1-C6: 240°C

C7-C15: 260°C

Matriz: 250°C

Velocidad de rotación del tornillo: 100 rpm

50 Utilizando la composición de resina se realizaron los ensayos de la misma forma que en el Ejemplo 26. Los componentes y similares de la composición de resina y los resultados de la evaluación y similares del artículo moldeado se resumen en las Tablas 5 y 6 respectivamente.

Ejemplo comparativo 18

55 Utilizando sólo el polietileno lineal de baja densidad (Ultozex 2022L fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.) del ejemplo 26, se realizaron los ensayos de la misma forma que en el Ejemplo 26. Los componentes y similares

de la composición de resina y los resultados de la evaluación y similares del artículo moldeado se resumen en las Tablas 5 y 6 respectivamente.

Ejemplo comparativo 19

- 5 Utilizando sólo el EVOH (F) del ejemplo 5, se realizaron los ensayos de la misma forma que en Ejemplo 26. Los componentes y similares de la composición de resina y los resultados de la evaluación y similares del artículo moldeado se resumen en las Tablas 5 y 6 respectivamente.

Ejemplo comparativo 20

- 10 Utilizando 30 partes en peso del EVOH (F) del ejemplo 1 y 70 partes en peso de un polietileno lineal de baja densidad (Ultozex 2022L fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.) como poliolefina (G), se llevó a cabo una extrusión de doble tornillo como en el ejemplo 26 para obtener una composición de resina. Utilizando la composición de resina resultante se realizaron los ensayos de la misma forma que en el Ejemplo 26. Los componentes y similares de la composición de resina y los resultados de la evaluación y similares del artículo moldeado se resumen en las Tablas 5 y 6 respectivamente.

Ejemplo comparativo 21

- 15 Utilizando 30 partes en peso del EVOH (F) del ejemplo 1, 65 partes en peso de un polietileno lineal de baja densidad (Ultozex 2022L fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.) como poliolefina (G) y 5 partes en peso del compatibilizador (H) del ejemplo 27 se llevó a cabo una extrusión de doble tornillo como en el ejemplo 26 para obtener una composición de resina. Utilizando la composición de resina resultante se realizaron los ensayos de la misma forma que en el Ejemplo 26. Los componentes y similares de la composición de resina y los resultados de la evaluación y similares del artículo moldeado se resumen en las Tablas 5 y 6 respectivamente.

Ejemplo comparativo 22

- 25 Utilizando 35 partes en peso del EVOH (F) del ejemplo 5 y 65 partes en peso de un polietileno lineal de baja densidad (Ultozex 2022L fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.) como poliolefina (G) se llevó a cabo una extrusión de doble tornillo como en el ejemplo 26 para obtener una composición de resina. Utilizando la composición de resina resultante se realizaron los ensayos de la misma forma que en el Ejemplo 26. Los componentes y similares de la composición de resina y los resultados de la evaluación y similares del artículo moldeado se resumen en las Tablas 5 y 6 respectivamente.

Ejemplo comparativo 23

- 30 Utilizando 30 partes en peso del EVOH (F) del ejemplo 5, 65 partes en peso de un polietileno lineal de baja densidad (Ultozex 2022L fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.) como poliolefina (G) y 5 partes en peso del compatibilizador (H) del ejemplo 29 se llevó a cabo una extrusión de doble tornillo como en el ejemplo 26 para obtener una composición de resina. Utilizando la composición de resina resultante se realizaron los ensayos de la misma forma que en el Ejemplo 26. Los componentes y similares de la composición de resina y los resultados de la evaluación y similares del artículo moldeado se resumen en las Tablas 5 y 6 respectivamente.

	EVOH modificado (C)					EVOH (F) Cont. en etileno (mol%)	Poliolef. (G)	Compatib(H)	Ratio peso (C)/(F) / (G)/(H)	Fase continua
	Comp. epoxi (B)	Cont. unid. estruc. (I) (mol%)	Cont. en etileno (mol%)	Cont. en etileno (mol%)						
Ejp. comp. 26	1,2-epoxibutano	4,8	32	-	LLDPE	-	30/0/70/0	LLDPE		
Ejp. comp. 27	epoxipropano	5,5	32	-	LLDPE	*1)	30/0/65/5	LLDPE		
Ejp. comp. 28	epoxipropano	8	44	44	LLDPE	-	15/20/65/0	LLDPE		
Ejp. comp. 29	epoxipropano	8	44	32	LLDPE	*2)	15/20/60/5	LLDPE		
Ejp. comp. 18	-	-	-	-	LLDPE	-	0/0/100/0	LLDPE		
Ejp. comp. 19	-	-	-	44	-	-	0/100/0/0	EVOH		
Ejp. comp. 20	-	-	-	32	LLDPE	-	0/30/70/0	LLDPE		
Ejp. comp. 21	-	-	-	32	LLDPE	*1)	0/30/65/5	LLDPE		
Ejp. comp. 22	-	-	-	44	LLDPE	-	0/35/65/0	LLDPE		
Ejp. comp. 23	-	-	-	44	LLDPE	*2)	0/35/60/5	LLDPE		

*1) copolímero etileno-ácido metacrílico; *2) polietileno de ultra baja densidad con grupo éster de ácido bórico

Tabla 5

	Velocidad de transmisión de oxígeno *1)	Resist. tapa	Facil. apertura	Resist. anilla	Resist. bisagra	Reciclabilidad			
						Resist. tapa	Facil. apert.	Resist. anilla	Resist. bisagra
Ejp. comp. 26	230	⊙	○	○		○	○	○	
Ejp. comp. 27	190	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	○
Ejp. comp. 28	250	⊙	○	○	⊙	○	○	○	○
Ejp. comp. 29	160	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Ejp. comp. 18	4.500	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Ejp. comp. 19	1,5	x	x	x	x	x	x	x	x
Ejp. comp. 20	90	x	x	x	x	x	x	x	x
Ejp. comp. 21	100	Δ	x	Δ	x	x	x	x	x
Ejp. comp. 22	140	x	x	x	x	x	x	x	x
Ejp. comp. 23	180	Δ	x	Δ	x	x	x	x	x

Tabla 6

*1) cc · 20 μm/m²·día·atm

- Las aperturas para líquidos con anilla de tirar de la presente invención obtenidas en los Ejemplos 26 a 29 tenían mejores propiedades barrera y también demostraron una resistencia de tapa satisfactoria en el ensayo de caída. Además, son mejores en relación a su facilidad de apertura y excelentes en cuanto a su resistencia mecánica, por ejemplo resistencia de la anilla y de la bisagra. En relación al Ejemplo comparativo 19 donde sólo se empleaba el EVOH (F), los Ejemplos comparativos 20 y 22 donde se empleaba el EVOH (F) y la poliolefina (G) y los Ejemplos comparativos 21 y 23 donde se empleaba el EVOH (F), la poliolefina (G) y el compatibilizador (H), la resistencia mecánica de la tapa, de la anilla y de la bisagra no eran satisfactorias. También la facilidad de apertura y la reciclabilidad resultaban escasas.

Ejemplo 30

- 30 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 3 como EVOH modificado (C), 65 partes en peso de un polipropileno (Novatec PP BC03B fabricado por Japan Polychem Corp.) como poliolefina (G) y 5 partes en peso de un material preparado como se describe posteriormente como compatibilizador (H) se mezclaron en seco. Utilizando una extrusora de doble tornillo de \varnothing 30 mm (TEX-30SS-30CRW-2V fabricada por The Japan Steel Works, LTD.), la mezcla se extrusionó en pellets a una temperatura de extrusión de 210°C bajo las condiciones: velocidad de rotación del tornillo 400 rpm y cantidad de resina de extrusión 25 kg/h. Se aplicó un secado con aire caliente a 80°C durante 16 horas para obtener una composición de resina.

Método de producción del compatibilizador (H):

- En un reactor equipado con agitador, tubo de paso de nitrógeno, tubo de enfriamiento y columna de destilación, se cargaron 500 partes en peso de "Tuftec H1062", fabricado por by Asahi Kasei Chemicals Corp., y 1.500 partes en peso de decalina. Después del reemplazamiento con nitrógeno por reducción de la presión, la temperatura del reactor se estableció en 130°C y el soluto se disolvió por agitación. A la solución se añadió una mezcla de 57,5 partes en peso de trietilamina-borano y 143 partes en peso de 1,3-butanodiol éster y se agitó durante cinco minutos. Entonces se paró la agitación y la temperatura del reactor se elevó a 200°C. Tras un tiempo desde el incremento de la temperatura, todo el sistema se gelificó y posteriormente el gel comenzó a disolverse a partir de la pared del reactor. Cuando se hizo imposible la agitación, ésta se retiró. Tras calentar el sistema durante una hora más cuando se completó la desaparición del gel del reactor, se conectó el tubo de enfriamiento a la columna de destilación y se inició una destilación a presión normal. La temperatura del reactor se incrementó hasta 220°C y se continuó la destilación hasta casi terminar el proceso. Tras enfriar la solución de polímero resultante, ésta re-precipitó en 5 partes en peso de acetona. Además, el precipitado se secó en vacío durante una noche a 120°C, obteniéndose un producto hidrogenado de un copolímero tribloque poliestireno-polibutadieno-poliestireno que contenía 0,22 mmol/g de grupos 1,3-butanodiol éster de ácido bórico. El copolímero tribloque con grupos 1,3-butanodiol éster de ácido bórico se empleó como compatibilizador (H).
- Posteriormente, los pellets de la composición de resina se alimentaron en una máquina de moldeo por inyección equipada con un molde para conformar un artículo moldeado, mostrado en la Fig. 13. Entonces se conformó una tapa para un contenedor mediante moldeo por inyección. En ese momento, la máquina de moldeo por inyección se estableció a una temperatura de cilindro de 230°C y una temperatura de boquilla de 220°C.
- La tapa de contenedor así formada se cortó parcialmente en piezas pequeñas. El EVOH modificado (C) en la superficie de corte de las piezas pequeñas se tiñó con yodo y la superficie de corte de las piezas se observó a través de un microscopio óptico. Se determinó así si el EVOH modificado (C) formaba una fase continua o dispersa. La fase continua era el polipropileno, el EVOH modificado (C) estaba presente como fase dispersa. La evaluación de la tapa de contenedor se realizó como se describe más adelante. Los resultados de la evaluación se resumen en la Tabla 7.

(1) Propiedades barrera (velocidad de transmisión de oxígeno)

- La composición de resina se moldeó por extrusión mediante una matriz en T a 240°C para formar una película de 100 μm de espesor, que entonces se acondicionó: a 20°C y una RH del 65% durante 2 semanas y se determinó la velocidad de transmisión de oxígeno ($\text{cc}\cdot 20\ \mu\text{m}/\text{mm}^2\cdot\text{día}$) de acuerdo con JIS K7126 a una temperatura de 20°C y RH del 65%, empleando un aparato de medida de velocidad de transmisión OX-TRAN modelo 10/50 (fabricado por Modern Control, Inc., USA).

(2) Resistencia de la tapa

La tapa de contenedor formada se humedeció y acondicionó a una temperatura de 20°C y una RH del 65% durante un mes. Entonces se dejó caer cinco veces desde una altura de 5 m y se comprobaron los daños. La resistencia de la tapa se determine según los criterios mostrados a continuación:

Criterios:

- 5 : Sin deformación tras 5 caídas.
 O: Sin deformación tras 3 caídas, pero con grietas o daños tras 5 caídas.
 Δ: Sin deformación tras 1 caída, pero con grietas o daños tras 2 caídas.
 X: Grietas o daños tras 2 caídas.

(3) Reciclabilidad

- 10 Los residuos formados durante el moldeo por inyección de las tapas de contenedores, como aquellos formados en una parte lineal, se rompieron y se alimentaron de nuevo a la máquina de moldeo por inyección, y se volvieron a moldear en tapas en las mismas condiciones citadas anteriormente. Los artículos moldeados se evaluaron para el punto (2) arriba descrito para la resistencia de la tapa.

Ejemplo 31

- 15 20 partes en peso del EVOH (F) empleado en el Ejemplo 1 y 15 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 4 se mezclaron en seco. Utilizando una extrusora de doble tornillo de \varnothing 30 mm (TEX-30SS-30CRW-2V fabricada por The Japan Steel Works, LTD.), la mezcla se extrusionó en pellets a una temperatura de extrusión de 200°C bajo las condiciones: velocidad de rotación del tornillo 300 rpm y cantidad de resina de extrusión 25 kg/h. Se aplicó un secado con aire caliente a 80°C durante 16 horas para obtener una composición de resina incluyendo el EVOH (F) y el EVOH modificado (C).

- 25 A continuación, 35 partes en peso de la composición de resina resultante incluyendo el EVOH (F) y el EVOH modificado (C), 60 partes en peso de un polipropileno (Novatec PP BC03B fabricado por Japan Polychem Corp.) como poliolefina (G) y 5 partes en peso del compatibilizador (H) empleado en el Ejemplo 30 se mezclaron en seco. Utilizando una extrusora de doble tornillo de \varnothing 30 mm (TEX-30SS-30CRW-2V fabricada por The Japan Steel Works, LTD.), la mezcla se extrusionó en pellets a una temperatura de extrusión de 210°C bajo las condiciones: velocidad de rotación del tornillo 400 rpm y cantidad de resina de extrusión 25 kg/h. Se aplicó un secado con aire caliente a 80°C durante 16 horas para obtener una composición de resina. Con la composición de resina resultante se realizó una evaluación como en el Ejemplo 30. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 7.

30 Ejemplo comparativo 24

Utilizando sólo el polipropileno (Novatec PP BC03B fabricado por Japan Polychem Corp.) del Ejemplo 30, se realizaron los ensayos de la misma forma que en el Ejemplo 30. Los resultados de la evaluación se resumen en la Tabla 7.

Ejemplo comparativo 25

- 35 Utilizando sólo el EVOH (F) empleado en el Ejemplo 5, se realizaron los ensayos de la misma forma que en el Ejemplo 30. Los resultados de la evaluación se resumen en la Tabla 7.

Ejemplo comparativo 26

- 40 Utilizando 30 partes en peso del EVOH (F) del Ejemplo 1, 65 partes en peso de un polipropileno (Novatec PP BC03B fabricado por Japan Polychem Corp.) como poliolefina (G) y 5 partes en peso del compatibilizador (H) del Ejemplo 30, se llevó a cabo una extrusión de doble tornillo como en el Ejemplo 30 para obtener una composición de resina. Utilizando la composición de resina resultante se realizaron los ensayos de la misma forma que en el Ejemplo 30. Los resultados de la evaluación se resumen en la Tabla 7.

Ejemplo comparativo 27

- 45 Utilizando 30 partes en peso del EVOH (F) del Ejemplo 5, 65 partes en peso de un polipropileno (Novatec PP BC03B fabricado por Japan Polychem Corp.) como poliolefina (G) y 5 partes en peso del compatibilizador (H) del Ejemplo 30, se llevó a cabo una extrusión de doble tornillo como en el Ejemplo 30 para obtener una composición de resina. Utilizando la composición de resina resultante se realizaron los ensayos de la misma forma que en el Ejemplo 30. Los resultados de la evaluación se resumen en la Tabla 7.

	EVOH modificado (C)			EVOH (F) Cont. en etileno (mol%)	Poliolef. (G)	Compatib(H)	Ratio peso (C)/(F) / (G)/(H)	Fase contin.	Vel. Transm. Oxígeno *1)	Resist. tapa	REsist. Tapa reciclada
	Comp. epoxi (B)	Cont. unid. estruc. (I) (mol%)	Cont. en etileno (mol%)								
Ejp. 30	epoxipropano	5,5	32	-	PP	*2)	30/0/65/5	PP	150	⊙	⊙
Ejp. 31	epoxipropano	8	44	32	PP	*2)	15/20/60/5	PP	130	⊙	⊙
Ejp. comp. 24	-	-	-	-	PP	-	0/0/100/0	PP	2.000	⊙	⊙
Ejp. comp. 25	-	-	-	44	-	-	0/100/0/0	EVOH	1,5	x	x
Ejp. comp. 26	-	-	-	32	PP	*2)	0/30/65/5	PP	90	Δ	x
Ejp. comp. 27	-	-	-	44	PP	*2)	0/35/60/5	PP	160	Δ	x

*1) cc·20 μm/m²·día·atm; *2) copolimero tribloque conteniendo grupo éster de ácido bórico

Tabla 7

Las tapas de contenedores empleando la composición de resina de la presente invención obtenidas en los Ejemplos 30 y 31 tenían mejores propiedades barrera y también demostraron una resistencia de tapa satisfactoria en el ensayo de caída. Además, las composiciones de resina demostraron una mejor resistencia tras su reciclaje. Por otra parte, el Ejemplo comparativo 24, que comprende sólo la poliolefina (G), tenía unas escasas propiedades barrera al gas. En el Ejemplo comparativo 25, que comprende sólo el EVOH (F) y en los Ejemplos comparativos 26 y 27, que comprenden el EVOH (F), la poliolefina (G) y el compatibilizador (H), la resistencia de la tapa no era satisfactoria. Además, la reciclabilidad resultaba escasa.

Ejemplo 32

80 partes en peso del EVOH (F) empleado en el Ejemplo 11, 10 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 4 y 10 partes en peso del compatibilizador (H) del Ejemplo 29 se mezclaron en seco. Utilizando una extrusora de doble tornillo de \varnothing 30 mm (TEX-30SS-30CRW-2V fabricada por The Japan Steel Works, LTD.), la mezcla se extrusionó en pellets a una temperatura de extrusión de 200°C bajo las condiciones: velocidad de rotación del tornillo 300 rpm y cantidad de resina de extrusión 25 kg/h. Se aplicó un secado con aire caliente a 80°C durante 16 horas para obtener una composición de resina. La velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) era de 1,1 g/10 min.

Con la composición de resina así obtenida, se produjo una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1. Éstas se evaluaron en cuanto a la velocidad de transmisión de oxígeno, de dióxido de carbono y turbidez, así como en cuanto a su resistencia a la flexión y estirabilidad. Los resultados de la evaluación de la película y las láminas se muestran en la Tabla 8.

A continuación, empleando la composición de resina obtenida se preparó una lámina multicapa (capa resina polipropileno / capa resina adhesiva / capa composición de resina / capa resina adhesiva / capa resina polipropileno) en las condiciones que se muestran a continuación mediante el uso de una co-extrusora para cinco capas de tres tipos. La constitución de la película era: capas de resina de poliestireno ("EG-7FT" fabricada por Japan Polychem Corp.) ambas capas interior y exterior: 425 μ m cada una; capas de la resina adhesiva ("Admer QF500" fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.): 50 μ m cada una; y capa de la composición de resina: 50 μ m.

Las condiciones de moldeo por co-extrusión son como sigue.

Constitución en capas:

Resina de polipropileno / resina adhesiva / composición de resina / resina adhesiva / resina de polipropileno (espesor: 425/50/50/50/425 en μ m).

Especificaciones de la extrusora y de la temperatura de extrusión para cada resina:

Resina de polipropileno:

extrusora de 65 \varnothing , modelo 20VSE-65-22 (fabricada por Osaka Seiki Co., Ltd.).

C1/C2/C3/C4/AD= 200/210/230/240/240°C

Resina adhesiva:

extrusora de 40 \varnothing , modelo 10VSE-40-22 (fabricada por Osaka Seiki Co., Ltd.).

C1/C2/C3/C4/AD= 130/180/210/220/220°C

Composición de resina:

extrusora de 40 \varnothing , modelo VSVE-40-24 (fabricada por Osaka Seiki Co., Ltd.).

C1/C2/C3/C4/AD= 175/210/220/220/220°C

Especificaciones de la matriz tipo T:

Extrusión para cinco capas de tres tipos de 600 mm de ancho (fabricación por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.).

Temperatura del rodillo de enfriamiento: 80°C

Velocidad de estirado: 1,2 m/min

La lámina multicapa resultante se rompió y se extrusionó en pellets a una temperatura de extrusión de 240°C bajo las condiciones: velocidad de rotación del tornillo 300 rpm y cantidad de resina de extrusión 25 kg/h utilizando una extrusora de doble tornillo de \varnothing 30 mm (TEX-30SS-30CRW-2V fabricada por The Japan Steel Works, LTD.). Se aplicó un secado con aire caliente a 80°C durante 8 horas para obtener pellets reciclados.

- 5 Con los pellets reciclados así obtenidos se llevó a cabo una formación de película bajo las condiciones de extrusión mostradas más abajo mediante una máquina formadora de película compuesta por una extrusora de \varnothing 40 mm (PLABOR GT-40-A fabricada por Research laboratory of plastics technology Co., Ltd.) y una matriz T. Se obtuvo así una película monocapa de 25 μ m de espesor.

- 10 Tipo: Extrusora de un solo tornillo (de tipo sin venteo)
L/D: 24
Diámetro interior: 40 mm \varnothing
Tornillo: de tipo de escape total de una sola rosca, acero de superficie nitrurada.
Velocidad de rotación del tornillo: 40 rpm
Matriz: matriz en percha de 550 mm de ancho
15 Espacio entre los labios: 0,3 mm
Temperaturas establecidas para los cilindros y la matriz: C1/C2/C3/ adaptador/matriz = 200/230/240/240/240 (°C)

- 20 Empleando la película monocapa preparada anteriormente, se evaluó la apariencia externa de la película y las condiciones de dispersión del EVOH de acuerdo con los criterios mostrados posteriormente. Se juzgó así la reciclabilidad (recuperación). Además, se observó la dispersión del EVOH mediante SEM mediante un corte perimetral superficial de la película monocapa resultante con una mezcla de disolventes metanol/isopropanol (50/50 en volumen).

Criterios:

- 25 A: El número de granos no es inferior a 10 granos/100 cm² y el diámetro de las partículas dispersadas de EVOH es aproximadamente hasta de 1 μ m.
B: El número de granos no es inferior a 10 granos/100 cm² y sí inferior a 50 granos/100 cm² y el diámetro de las partículas dispersadas de EVOH es aproximadamente de 1 a 5 μ m.
C: El número de granos no es inferior a 50 granos/100 cm² y sí inferior a 100 granos/100 cm² y el diámetro de las partículas dispersadas de EVOH es aproximadamente de 5 a 10 μ m.
30 D: El número de granos no es inferior a 100 granos/100 cm² y existen muchas partículas dispersadas de EVOH con diámetros superiores a 10 μ m.

Ejemplo 33

- 35 80 partes en peso del EVOH (F) empleado en el Ejemplo 11, 10 partes en peso del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de síntesis 4 y 10 partes en peso del compatibilizador (H) empleado en el Ejemplo 30 se mezclaron en seco. Utilizando una extrusora de doble tornillo de \varnothing 30 mm (TEX-30SS-30CRW-2V fabricada por The Japan Steel Works, LTD.), la mezcla se extrusionó en pellets a una temperatura de extrusión de 200°C bajo las condiciones: velocidad de rotación del tornillo 300 rpm y cantidad de resina de extrusión 25 kg/h. Se aplicó un secado con aire caliente a 80°C durante 16 horas para obtener una composición de resina. La velocidad de flujo en fusión (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) era de 1,2 g/10
40 min. Con la composición de resina así obtenida, se produjo una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1. Éstas se evaluaron en cuanto a la velocidad de transmisión de oxígeno, de dióxido de carbono y turbidez, así como en cuanto a su resistencia a la flexión y estirabilidad. Además se evaluó la reciclabilidad (recuperación) como en el Ejemplo 32. Los resultados de la evaluación se resumen en la Tabla 8.

45 Ejemplo comparativo 28

- Se produjeron una película monocapa, una lámina monocapa y una lámina multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 11 en lugar de la composición de resina. Éstas se evaluaron en cuanto a la velocidad de transmisión de oxígeno, de dióxido de carbono y turbidez, así como en cuanto a su resistencia a la flexión y estirabilidad. Además se evaluó la reciclabilidad (recuperación) como en el Ejemplo 32. Los resultados de la
50 evaluación se resumen en la Tabla 8.

	Vel. transm. oxígeno *1)	Vel. Transm. CO ₂ gas*1)	Módulo de Young (kgf/mm ²)	Resistencia a tracción producción (kgf/mm ²)	Alargamiento a la tracción en rotura (%)	Turbidez (%)	Resist. a flexión (Np1) *2)	Max. Ratio elong. de lámina monocapa (veces)	Estirab. lámina multicapa	Reciclab.
Ejp. 32	0,8	3,0	159	6,1	320	0,4	200	4,25x4,25	A	A
Ejp. 33	0,8	2,8	151	5,8	330	0,4	200	4,25x4,25	A	A
Ejp. Comp. 28	0,3	1,8	195	7,5	201	0,4	36	2,25x2,25	E	D
*1) Unidad: cc.20 µm/m ² .dia.atm; *2) Np1: Número de pliegues hasta que se forme un poro;										
Tabla 8										

5 Como se muestra en los Ejemplos 32 y 33, las composiciones de resina de la presente invención que comprenden un EVOH (F), un EVOH modificado (C) y un compatibilizador (H) tienen un alto módulo de Young, un alta elongación hasta rotura y alta resistencia al estiramiento en producción y demuestran tener una buena resistencia a la flexión, estirabilidad y reciclabilidad. En referencia las propiedades barrera, estas composiciones de resina son comparables a aquellas con EVOH (F) no modificado. Por otra parte, como se muestra en el Ejemplo comparativo 27, el EVOH (F) no modificado no mejora lo suficiente la Resistencia a la flexión, la estirabilidad o la reciclabilidad.

10 Los siguientes ejemplos son de composiciones de resina reticuladas dinámicamente. Los artículos moldeados (muestras) se obtuvieron como se describe más abajo mediante el uso de pellets de la composición de resina obtenida en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos. Los artículos moldeados se evaluaron como se describe más adelante en cuanto a sus propiedades, esto es, velocidad de transmisión de oxígeno, módulo elástico, módulo 100%, resistencia a la tensión hasta rotura, elongación y rotura y diámetro de las partículas de elastómero dispersas.

(1) Medida del coeficiente de transmisión de oxígeno:

15 Pellets de las composiciones de resina fabricadas en los ejemplos y ejemplos comparativos descritos posteriormente, se moldearon por compresión en muestras de 100 mm de espesor a modo de láminas a la vez que se calentaban empleando una máquina de moldeo por compresión. Se realizaron medidas del coeficiente de transmisión de oxígeno con estas muestras. La medida del coeficiente de transmisión de oxígeno se hizo bajo las siguientes condiciones: presión de oxígeno de 0,34 MPa, temperatura de 35°C y humedad del 0% RH empleando un analizador de tasa de permeabilidad a los gases ("GTR-10" fabricado por Yanaco Tec Corp.)

(2) Medida del módulo elástico:

25 Utilizando los pellets de las composiciones de resina fabricadas en los ejemplos y ejemplos comparativos descritos posteriormente, los pellets se moldearon por compresión en láminas de 1 mm de espesor a la vez que se calentaban empleando una máquina de moldeo por compresión. Se obtuvieron láminas en forma de tiras de 5 mm de ancho. Se midió el módulo elástico a temperatura ambiente. La medida de la viscoelasticidad dinámica se hizo a una frecuencia de 1 Hz con un analizador de viscoelasticidad ("DVEV4" fabricado por Rheology Co., Ltd.).

(3) Medida de la resistencia de elongación a rotura, elongación y módulo 100%:

30 Se prepararon pesas de muestra de 2 mm de espesor y 5 mm de anchura moldeando los pellets de las composiciones de resina fabricadas en los ejemplos, ejemplos comparativos o ejemplos de referencia mostrados más abajo bajo condiciones que incluían una temperatura de cilindro de 210°C y una temperatura de molde de 40°C, mediante una máquina de moldeo por inyección de 15 toneladas ("ROBOSHOT-α15" fabricada por FANUC Co., Ltd.). Con estas pesas de muestra se midieron, la resistencia a la elongación en rotura, la elongación en rotura y el módulo 100% a 500 mm⁷min de acuerdo con JIS K6301, mediante un AUTOGRAPH, fabricado por Shimadzu Corporation.

(4) Medida del diámetro medio de las partículas dispersas de elastómero (J):

40 El diámetro medio de las partículas dispersas se determinó mediante tinción electrónica de superficies cortadas de las composiciones de resina obtenidas en los ejemplos y ejemplos comparativos mostrados posteriormente, seguido de observación con un microscopio electrónico de barrido. En la Tabla 2 siguiente, el símbolo "-" indica que el elastómero (J) no forma una fase dispersa, sino una fase matriz o que el elastómero (J) incluye una única fase.

Las partículas del EVOH modificado (C), del elastómero (J) y del agente reticulante (K) empleado en los ejemplos y ejemplos comparativos mostrados posteriormente son como sigue.

45 EVOH modificado (C)

Se empleó el EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 1, con un contenido en etileno del 32 mol% y un contenido en unidad estructural (I) de un 4,8 mol%.

Elastómero (J-1)

Se obtuvo un copolímero tribloque a partir de bloque de poliestireno – bloque de polibutadieno hidrogenado – bloque de poliestireno y que contenía grupos anhídrido maleico (contenido en unidad estireno = 30 masa%, peso molecular =100.000, índice de acidez = 5 mg CH₃ONa/g, número de grupos anhídrido maleico = 6,5 grupos/molécula).

5 Elastómero (J-2)

Se obtuvo un copolímero tribloque a partir de bloque de poliestireno – bloque de polibutadieno hidrogenado – bloque de poliestireno y que contenía 210 µeq/g de grupos 1,3-butanodiol éster de ácido bórico (contenido en unidad estireno = 30 masa%, peso molecular =100.000, número de grupos 1,3-butanodiol éster de ácido bórico = 21 grupos/molécula).

10 Agente reticulante (K-1): 1,9-nonanodiamina

Agente reticulante (K-2): inositol

Ejemplos 34-39

15 (1) Los citados EVOH modificado (C), elastómero (J) y agente reticulante (K), en las proporciones mostradas en la siguiente Tabla 9, se mezclaron en primer lugar, para entonces disponer la mezcla en una extrusora de doble tornillo ("ZSK-25WLE", fabricada por Krupp Werner & Pfleiderer), mezclarse con amasado bajo las condiciones de una temperatura de cilindro de 200°C y una velocidad de rotación del tornillo de 350 rpm, extruirse y cortarse. Se prepararon pellets de cada composición de resina.

20 (2) Con los pellets de las composiciones de resina preparados en (1), se obtuvieron películas de impresión y artículos moldeados (muestras) según los métodos mencionados anteriormente. Los coeficientes de transmisión de oxígeno, módulo de elasticidad a 20°C, resistencia a la elongación en rotura y resistencia a la elongación y módulo 100% se midieron como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 9 siguiente.

Tabla 9

	Ejp. 34	Ejp. 35	Ejp. 36	Ejp. 37	Ejp. 38	Ejp. 39
EVOH modificado (C)	70	50	30	70	50	30
Elastómero (J-1)	30	50	70			
Elastómero (J-2)				30	50	70
Reticulante (K-1)	0,2	0,4	0,4			
Reticulante (K-2)				5	5	5
Coefic. Transmisión oxígeno (ml·20µ/m ² ·día·atm)	12	23	155	16	30	175
Módulo elástico (Pa)	2,4·10 ⁸	9,1·10 ⁷	3,8·10 ⁷	2,8·10 ⁸	9,5·10 ⁷	3,9·10 ⁷
Módulo 100% (MPa)	18	12	10	19	13	10
Resist. Elong. Rotura	27	15	15	27	16	16
Elong. hasta rotura	230	365	520	215	360	475
Diámetro medio part. dispersas (µm)	8	9	10	10	12	12

Ejemplos comparativos 29 y 30

25 (1) Los citados EVOH modificado (C), elastómero (J) en las proporciones mostradas en la siguiente Tabla 10, se mezclaron en primer lugar, para entonces disponer la mezcla en una extrusora de doble tornillo ("ZSK-25WLE", fabricada por Krupp Werner & Pfleiderer), mezclarse sin añadir reticulante (K), con amasado bajo las condiciones de una temperatura de cilindro de 200°C y una velocidad de rotación del tornillo de 350 rpm, extruirse y cortarse. Se prepararon pellets de cada composición de resina.

30 (2) Con los pellets de las composiciones de resina preparados en (1), se obtuvieron películas de impresión y artículos moldeados (muestras) según los métodos mencionados anteriormente. Los coeficientes de transmisión de oxígeno, módulo de elasticidad a 20°C, resistencia a la elongación en rotura y resistencia a la elongación y módulo 100% se midieron como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 10 siguiente.

35 **Ejemplos comparativos 31 - 33**

(1) empleando sólo los pellets, se obtuvieron películas de impresión y artículos moldeados (muestras) según los métodos mencionados anteriormente.

(2) Los coeficientes de transmisión de oxígeno, módulo de elasticidad a 20°C, resistencia a la elongación en rotura y resistencia a la elongación y módulo 100% se midieron como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 10 siguiente.

Tabla 10

	Ejp. Comp. 29	Ejp. Comp. 30	Ejp. Comp. 31	Ejp. Comp. 32	Ejp. Comp. 33
EVOH modificado (C)	30	30	100		
Elastómero (J-1)	70			100	
Elastómero (J-2)		70			100
Coefic. Transmisión oxígeno (ml·20µ/m ² ·día·atm)	67.000	58.000	2,5	110.000	110.000
Módulo elástico (Pa)	2,9·10 ⁷	3,0·10 ⁷	9,0·10 ⁸	8,8·10 ⁸	8,6·10 ⁸
Módulo 100% (MPa)	7	8	-	2,3	1,9
Resist. Elong. Rotura	8	9	53	8,5	8,2
Elong. hasta rotura	230	210	56	550	520
Diámetro medio part. dispersas (µm)	-	-	-	-	-

Los resultados de la Tabla 9 muestran que el uso de las composiciones de resina de los Ejemplos 34 a 39, obtenidos con el EVOH modificado (C), el elastómero (J) y el agente reticulante (K) tienen buenas propiedades barrera, siendo los rangos de los coeficientes de transmisión de oxígeno de 12 a 175 ml·20 µm²·día·atm (1,4 a 20 fm·20 µm/Pa·s), y que se obtienen fácilmente artículos moldeados de alta calidad en cuanto a diversas propiedades, como propiedades mecánicas, flexibilidad y elasticidad.

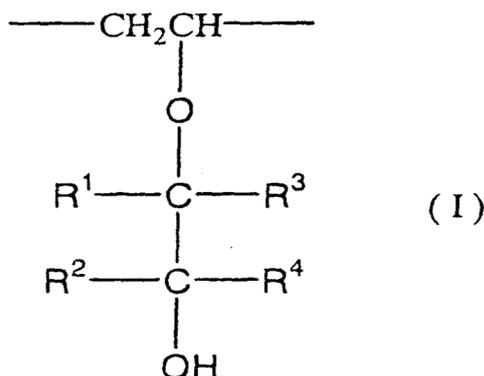
Los resultados dados en la Tabla 10 muestran que el uso de las composiciones de resina de los Ejemplos comparativos 29 y 30, que contienen el EVOH modificado (C), el elastómero (J) y no tienen reticulante (K), tienen escasas propiedades barrera al gas, con rangos de los coeficientes de transmisión de oxígeno de 58.000 a 67.000 ml·20 µm²·día·atm (6.600 a 7.700 fm·20 µm/Pa·s), y tampoco tienen propiedades mecánicas lo suficientemente buenas..

Aplicación Industrial

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de resina que es superior en sus propiedades barrera, transparencia, estirabilidad, flexibilidad, resistencia a la flexión y adhesión entre capas. La composición de resina se utiliza adecuadamente como material barrera y se puede emplear en forma de varios tipos de artículos moldeados, especialmente de estructura multicapa, que requieran tales propiedades barrera.

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina que incluye un 1-99% en peso de un copolímero de etileno y alcohol vinílico modificado (C) con un contenido en etileno del 20-55 mol% y que contiene un 0,3-40 mol% de la siguiente unidad estructural (I), y los constituyentes copolímero de etileno y alcohol vinílico modificado (C) diferentes a la unidad estructural (I), siendo las unidades de etileno unidades de alcohol polivinílico y opcionalmente unidades de acetato de vinilo no saponificado, y un 1-99% en peso de una resina termoplástica (T1) diferente a (C):



- donde R¹, R², R³ y R⁴ indican un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático de 1-10 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico de 3-10 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático de 6-10 átomos de carbono; R¹, R², R³ y R⁴ pueden representar el mismo grupo o ser diferentes; R³ y R⁴ se pueden combinar; y R¹, R², R³ y R⁴ pueden tener un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo o un átomo de halógeno.
2. Composición de resina según la reivindicación 1, caracterizada porque tanto R¹ como R² son átomos de hidrógeno.
3. Composición de resina según la reivindicación 2, caracterizada porque uno de R³ y R⁴ es un grupo hidrocarburo alifático de 1-10 átomos de carbono y el otro es un átomo de hidrógeno.
4. Composición de resina según la reivindicación 2, caracterizada porque uno de R³ y R⁴ es un sustituyente representado por (CH₂)_iOH, donde i es un número entero de 1-8, y el otro es un átomo de hidrógeno.
5. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizada porque el copolímero de etileno y alcohol vinílico modificado (C) se obtiene por reacción de un copolímero (A) de etileno-alcohol vinílico con un compuesto epoxi monofuncional (B) cuyo peso molecular no es superior a 500.
6. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizada porque el copolímero de etileno y alcohol vinílico modificado (C) tiene un punto de fusión no superior a 160°C.
7. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizada porque la resina termoplástica (T1) tiene una velocidad de transmisión de oxígeno a 20°C y una RH 65% no superior a 1.000 cc·20 μm/m²·día·atm.
8. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizada porque la composición de resina tiene una velocidad de transmisión de oxígeno a 20°C y una RH 65% no superior a 100 cc·20 μm/m²·día·atm.
9. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizada porque la resina termoplástica (T1) es un copolímero de etileno-alcohol vinílico (F) con un contenido en etileno del 5-55 mol% y está libre de la unidad estructural (I).
10. Composición de resina según la reivindicación 9, caracterizada porque comprende un 1-50% en peso del copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) y un 50-99% en peso del copolímero de etileno-alcohol vinílico (F).

11. Composición de resina según la reivindicación 9 o 10, caracterizada porque la diferencia entre el contenido en etileno del copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) y el contenido en etileno del copolímero de etileno-alcohol vinílico (F) es un 2-30 mol%.
- 5 12. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la resina termoplástica (T1) es una poliolefina (G).
13. Composición de resina según la reivindicación 12, caracterizada porque comprende un 10-60% en peso del copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) y un 40-90% en peso de la poliolefina (G).
- 10 14. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la resina termoplástica (T1) comprende una poliolefina (G) y un compatibilizador (H).
- 15 15. Material barrera que comprende la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
16. Artículo moldeado que comprende la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
17. Artículo moldeado por extrusión que comprende la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
18. Película o lámina que comprende la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
- 20 19. Película orientada que comprende la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
20. Artículo termoconformado que comprende la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
21. Película termocontraíble que comprende la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
- 25 22. Tubería o manguera que comprende la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
23. Artículo moldeado por extrusión con soplado que comprende la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
- 30 24. Contenedor que comprende la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
25. Envase para un contenedor que comprende la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
26. Material de envasado flexible que comprende la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
- 35 27. Material para el envasado de alimentos o bebidas, comprendiendo el material la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
28. Estructura multicapa en la que se laminan una capa que comprende la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 y una capa que comprende una resina termoplástica (T2).
- 40 29. Estructura multicapa que incluye una capa que comprende la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 y una capa que comprende otro material distinto a la composición de resina.
30. Estructura multicapa según la reivindicación 28, caracterizada porque la resina termoplástica (T2) es al menos una seleccionada de entre el grupo consistente en poliolefina, poliamida, poliéster,

poliestireno, poliuretano, cloruro de polivinilideno, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo y policarbonato.

31. Estructura multicapa según la reivindicación 28, caracterizada porque la resina termoplástica (T2) es un elastómero.
- 5 32. Película moldeada por coextrusión o lámina moldeada por coextrusión que comprende la estructura multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 28-31.
33. Tubería multicapa o manguera multicapa que comprende la estructura multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 28-31.
- 10 34. Tubería para la circulación de agua caliente, comprendiendo la tubería la estructura multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 28-31.
35. Contenedor moldeado por coextrusión y soplado que comprende la estructura multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 28-31.
36. Contenedor moldeado por coinyección y soplado que comprende la estructura multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 28-31.
- 15 37. Contenedor moldeado por coinyección y soplado según la reivindicación 36, caracterizado porque la resina termoplástica (T2) se selecciona de entre el grupo consistente en poliéster, polipropileno y polietileno.

Fig. 1

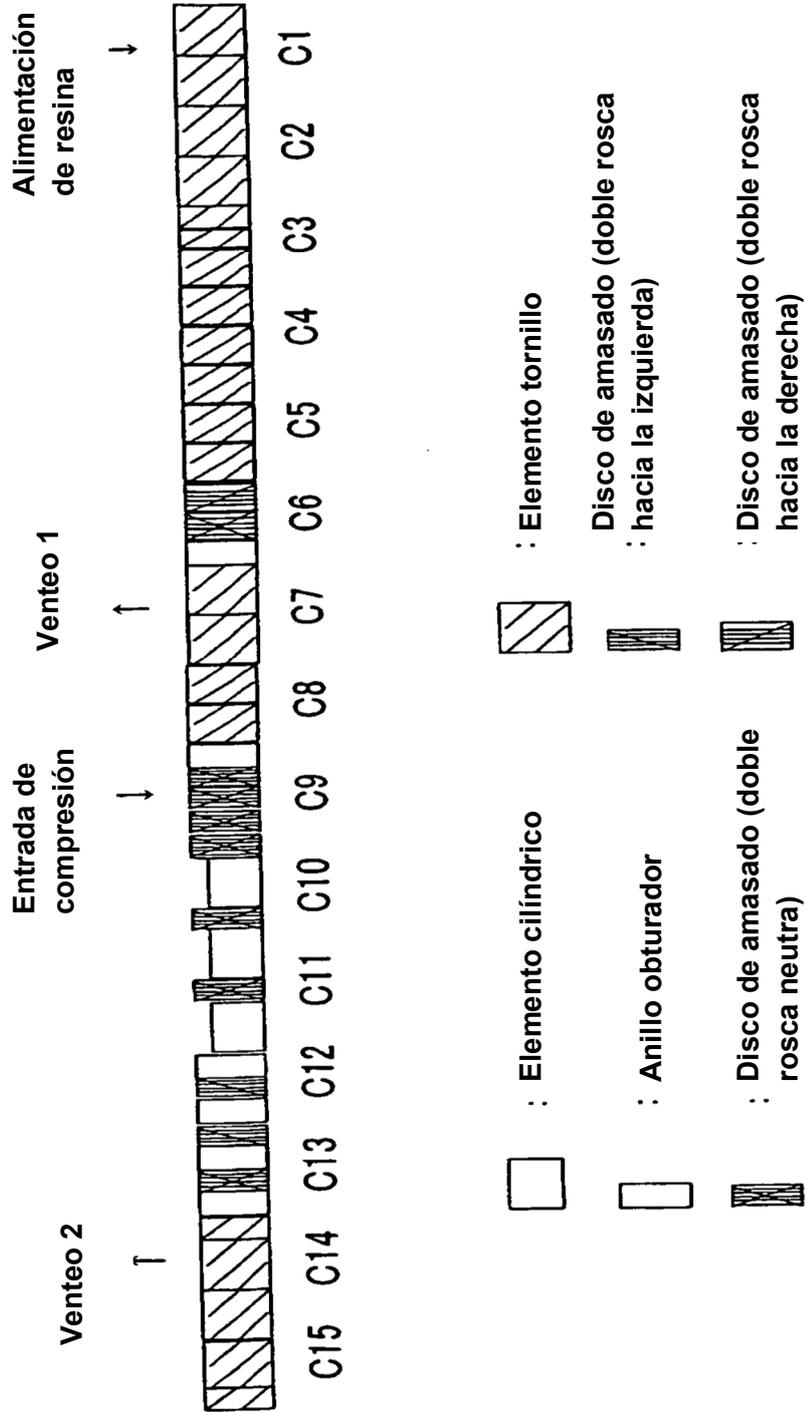
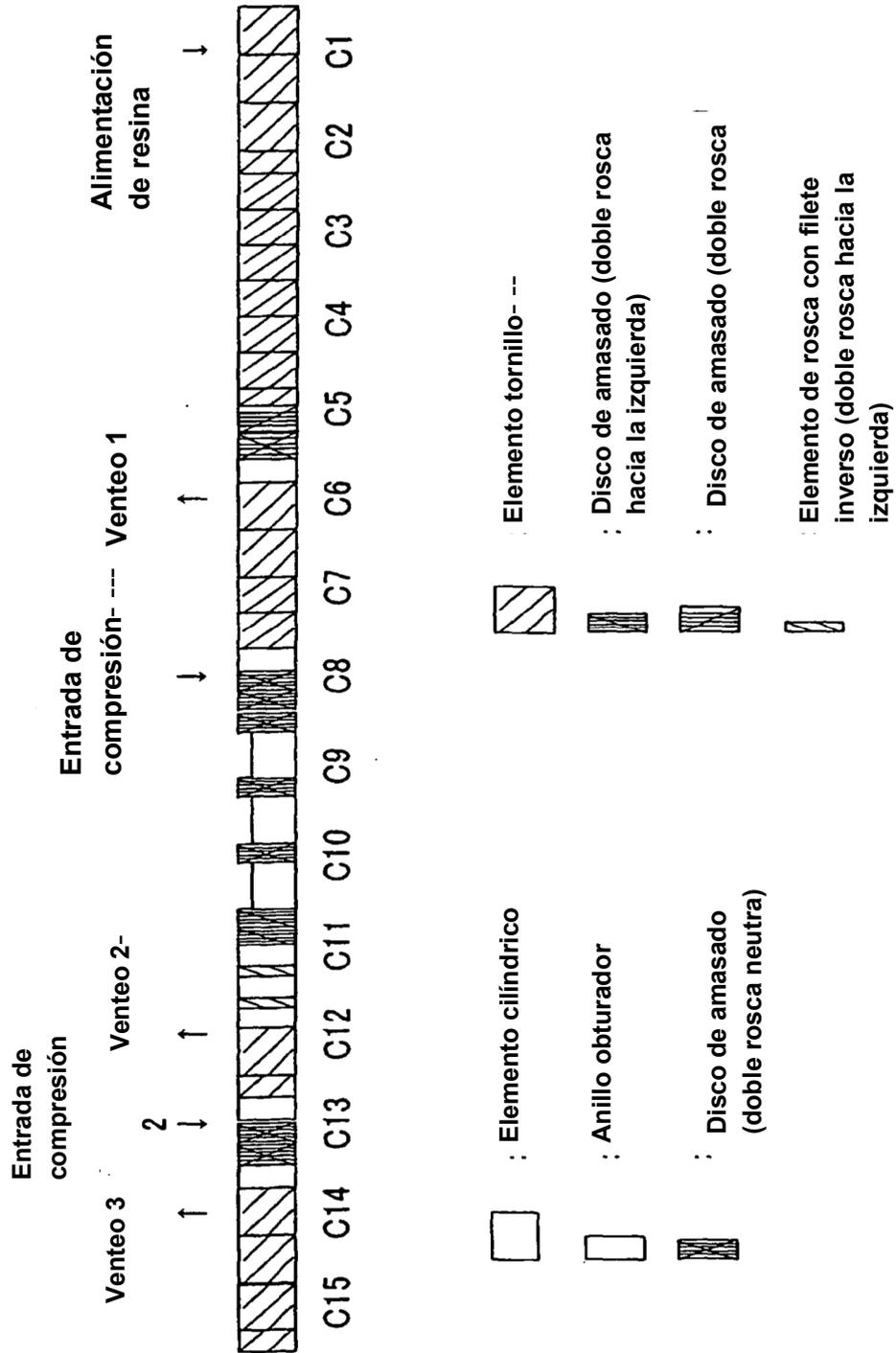
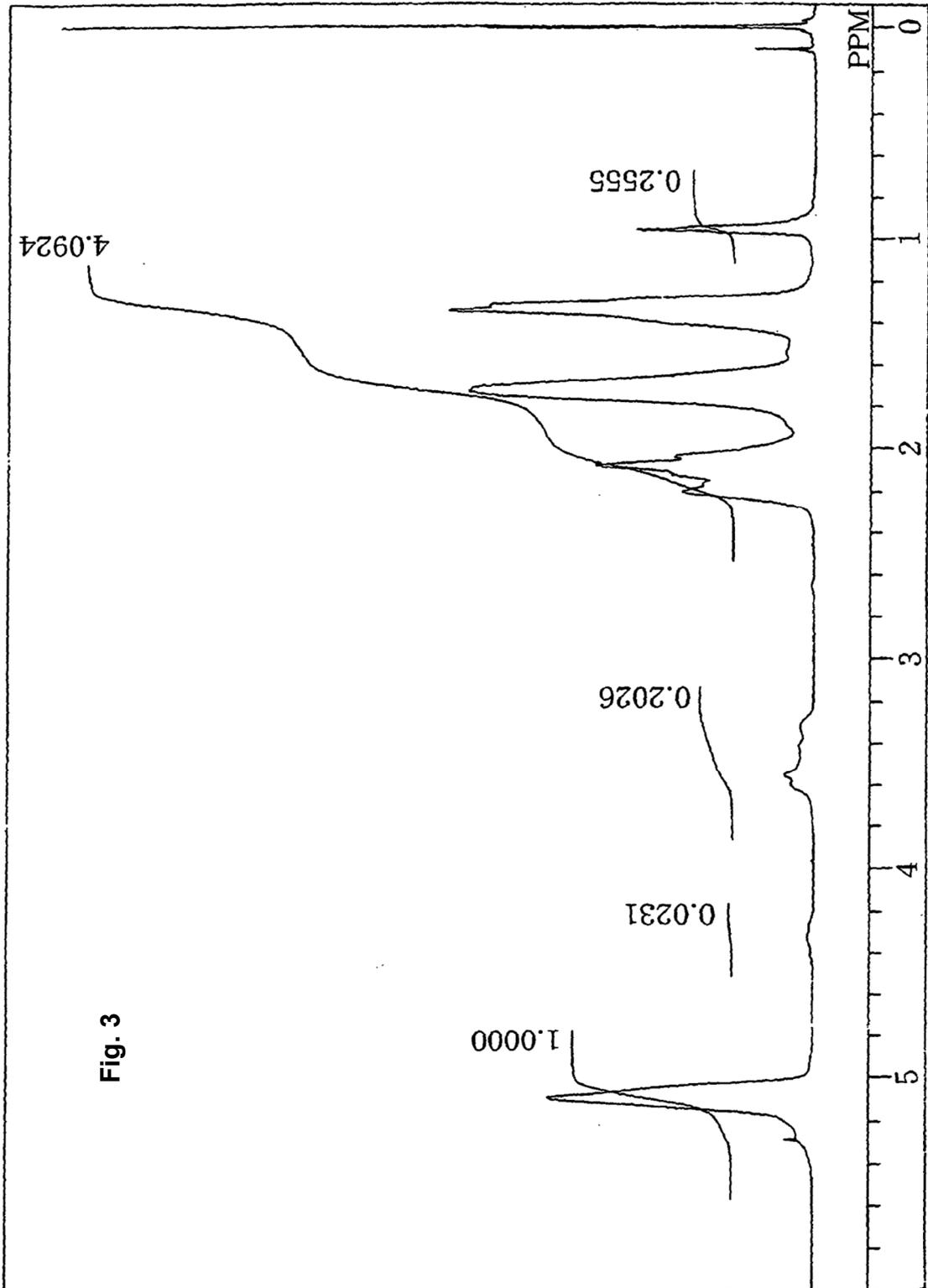


Fig. 2





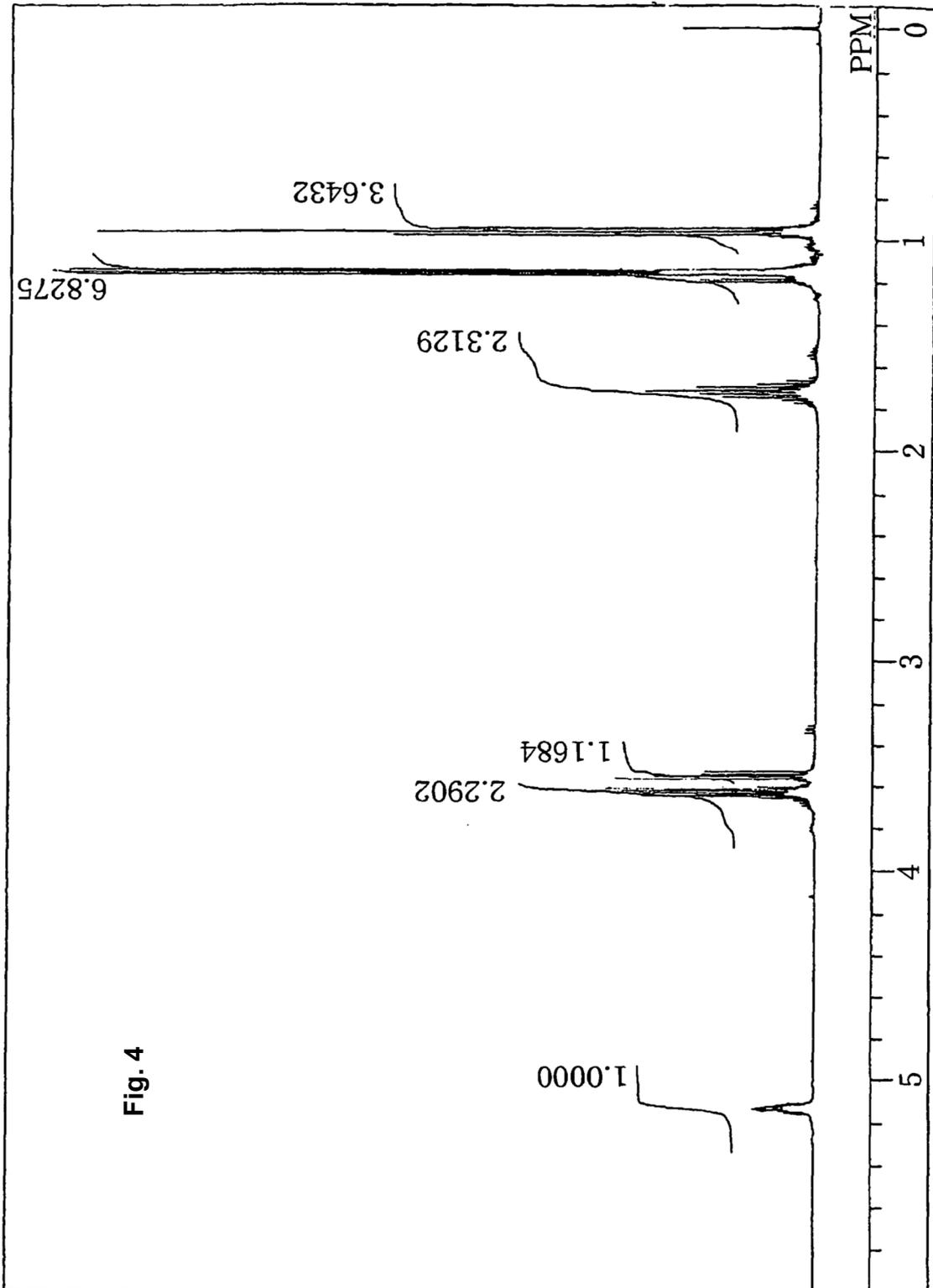
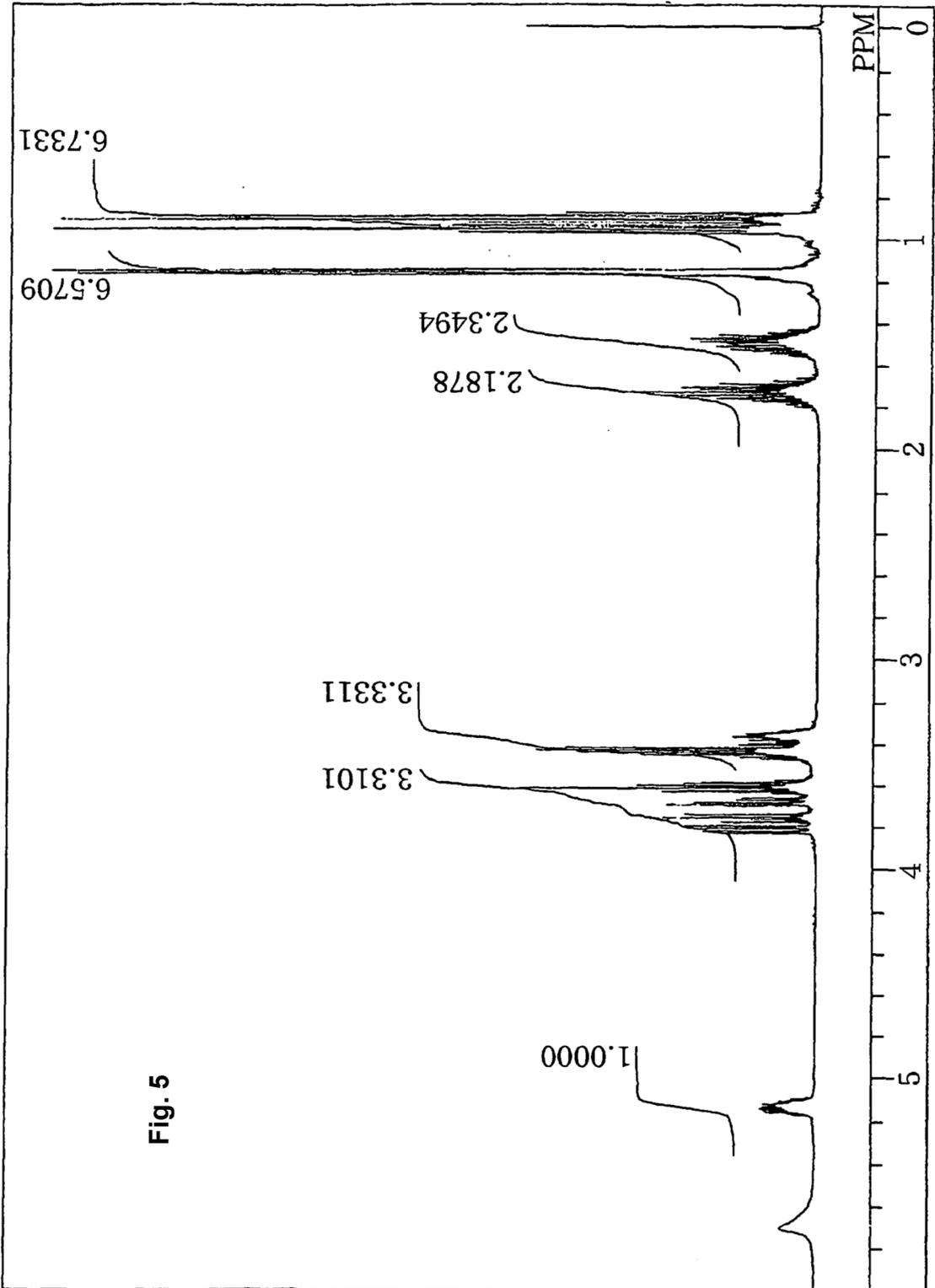


Fig. 4



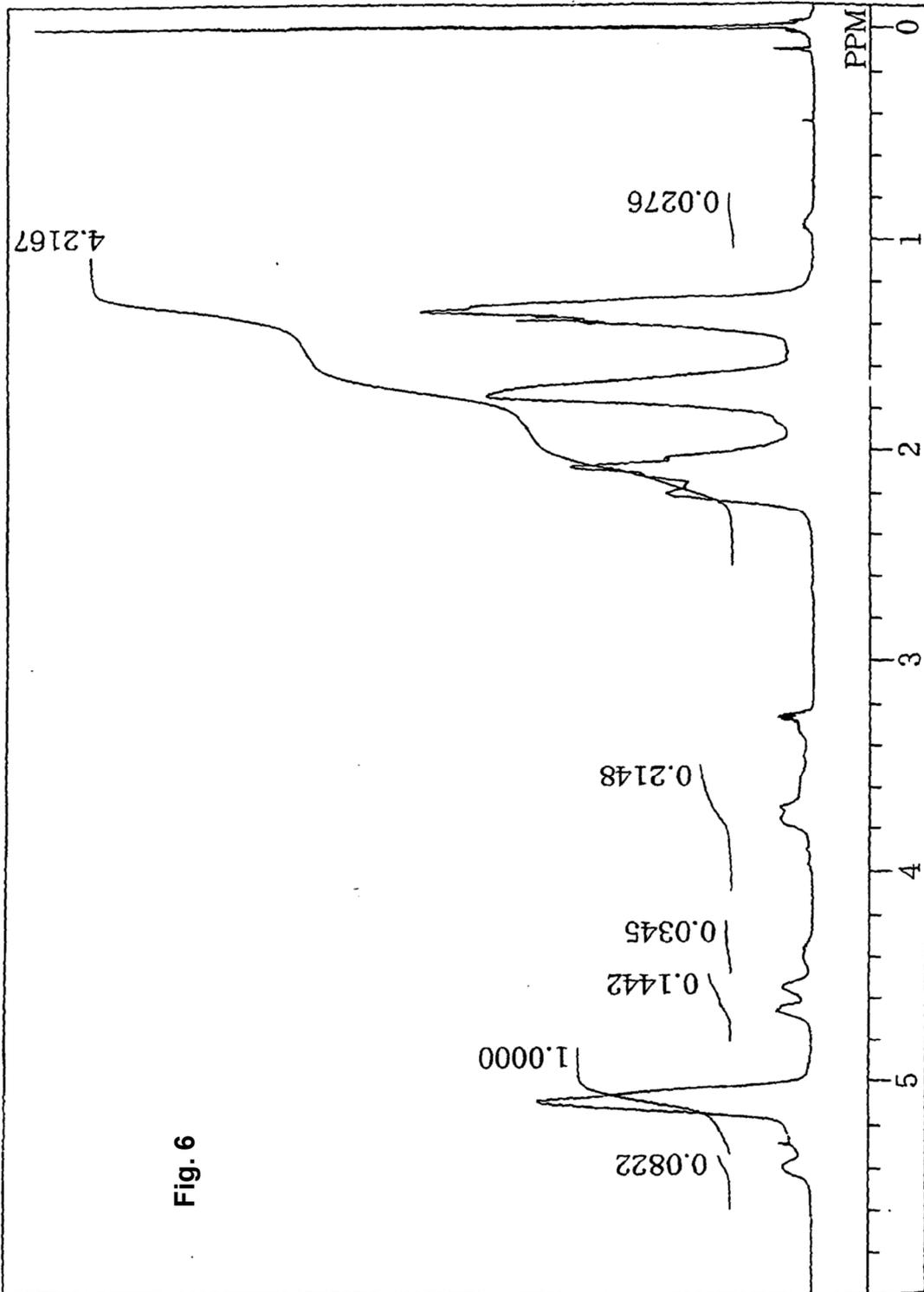
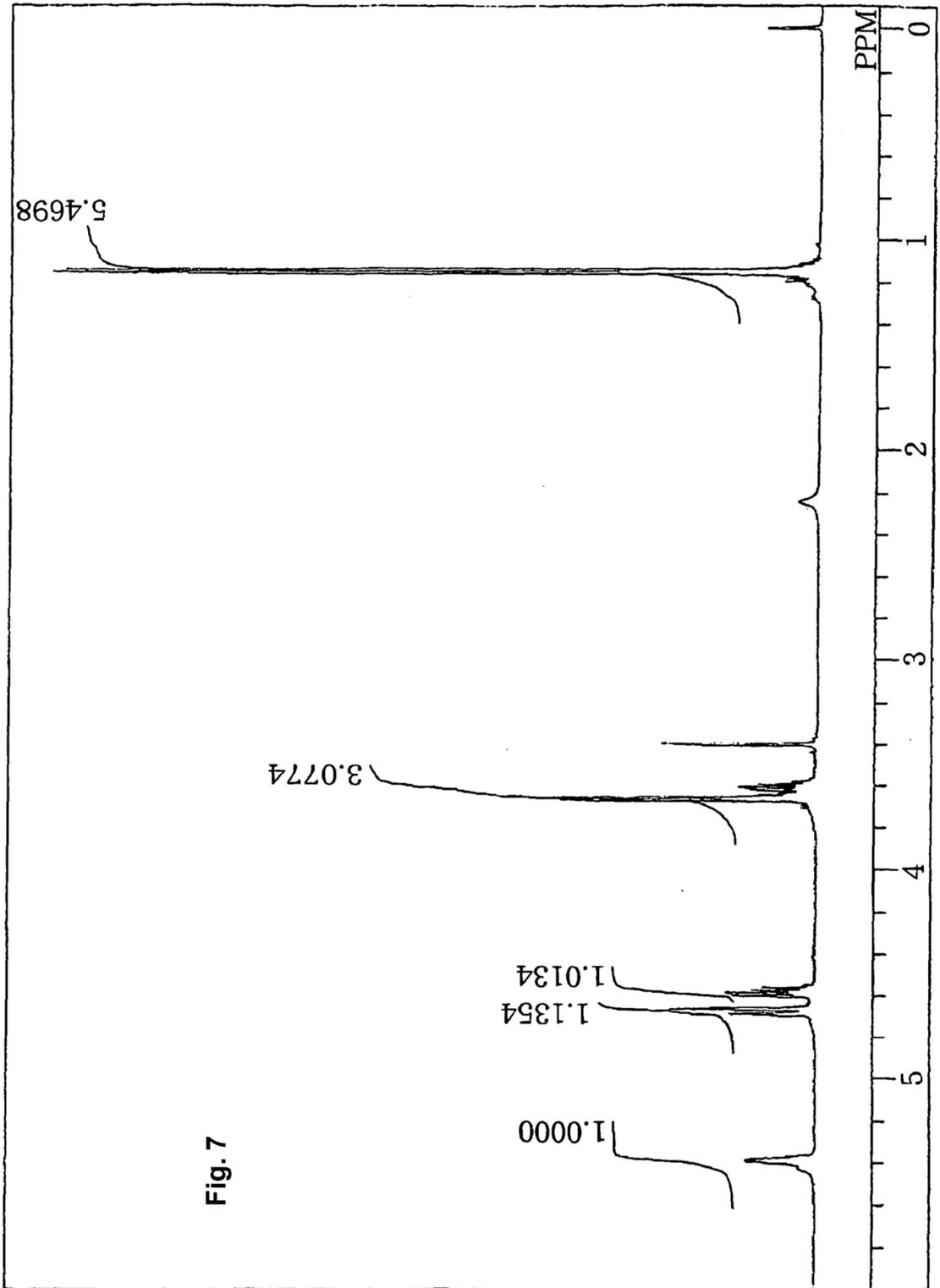


Fig. 6



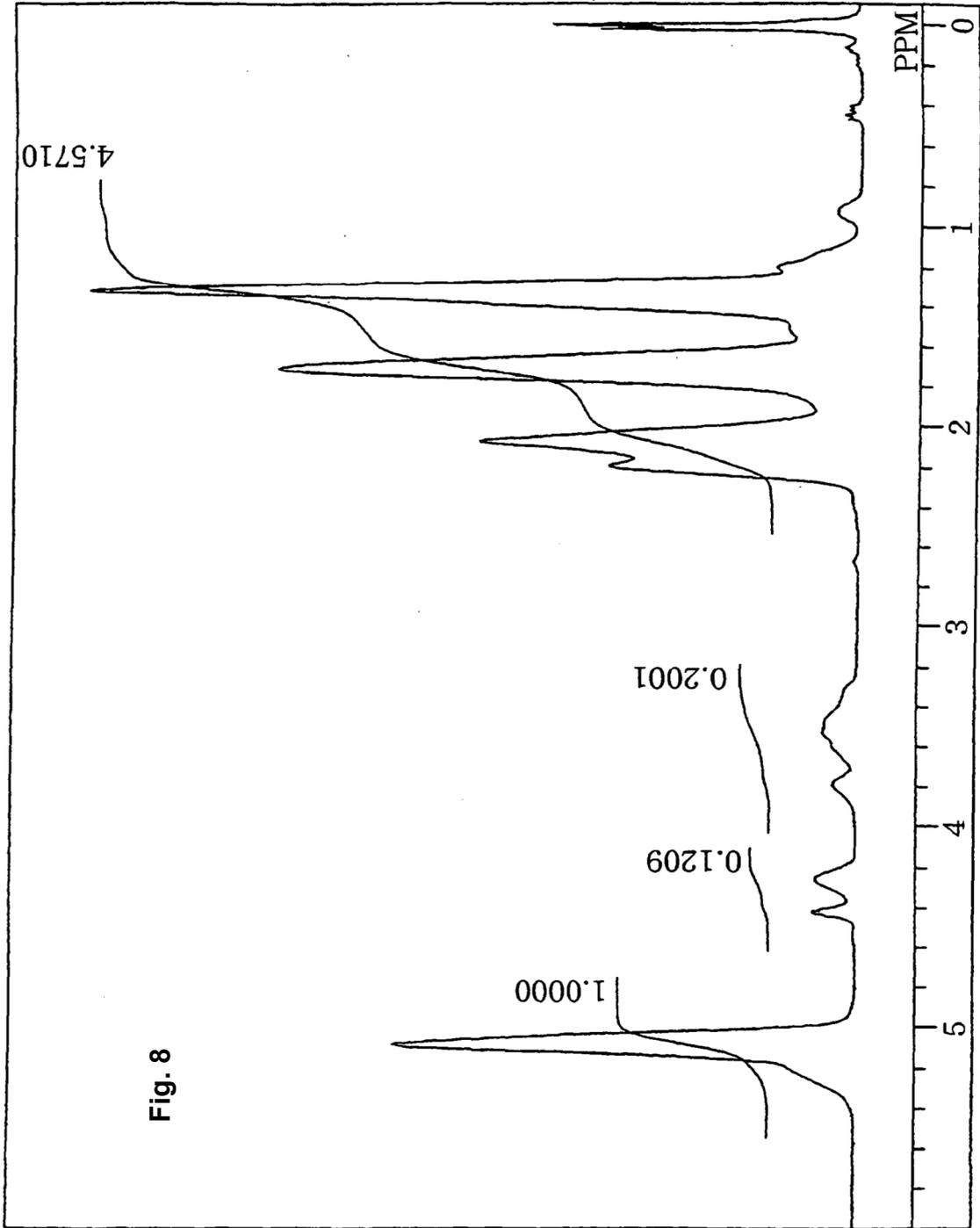


Fig. 9

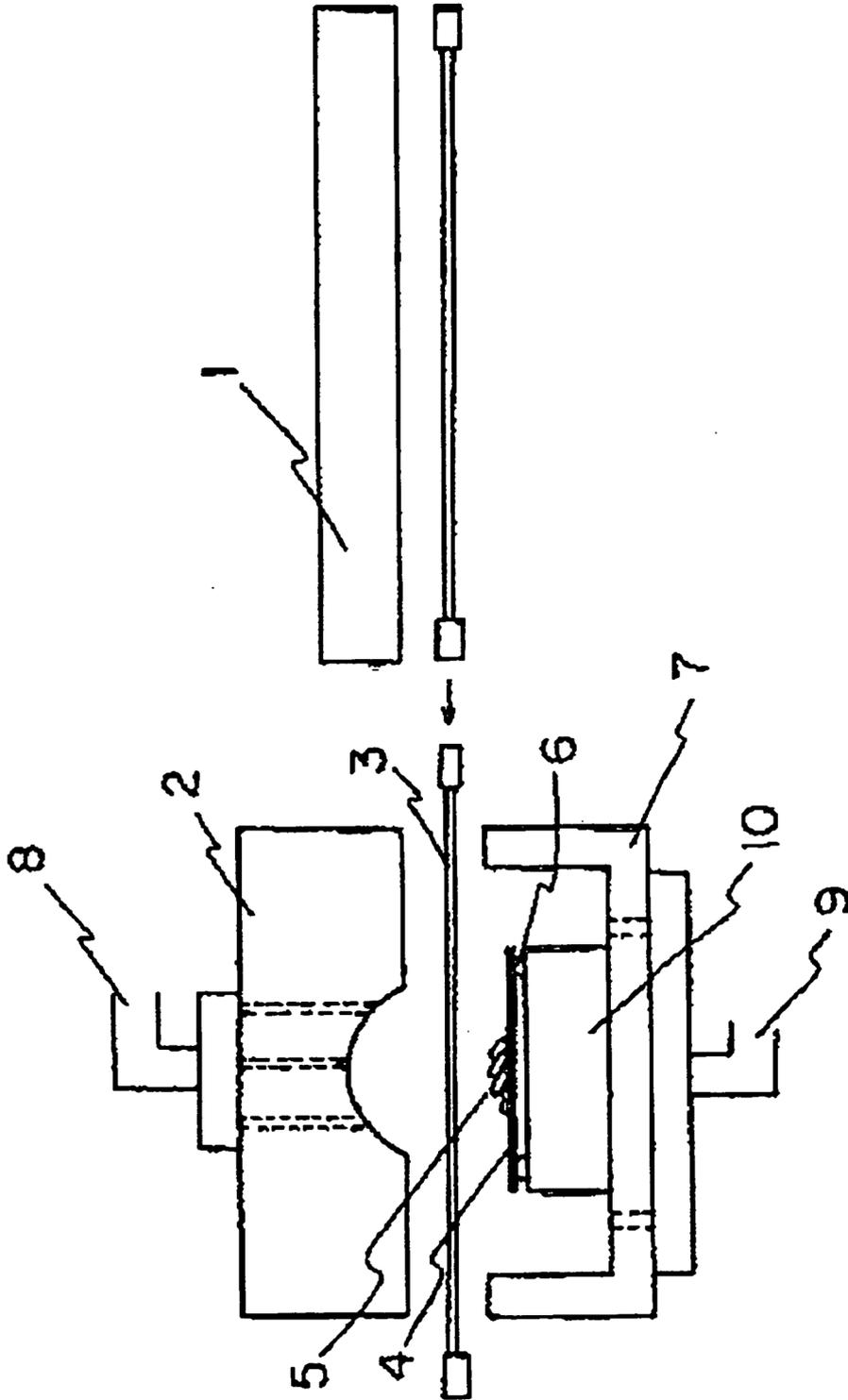
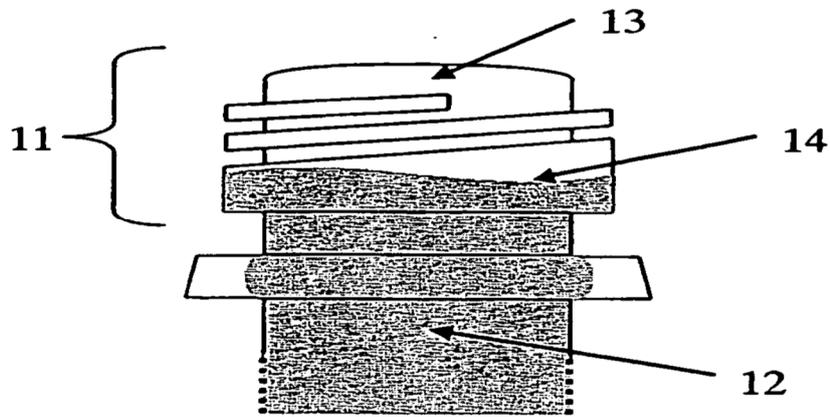
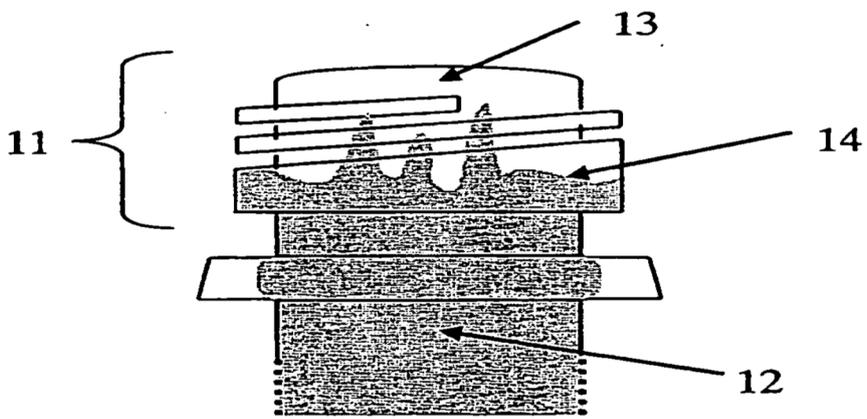


Fig. 10



Lado del cuerpo del parisón

Fig. 11



Lado del cuerpo del parisón

Fig. 1 2

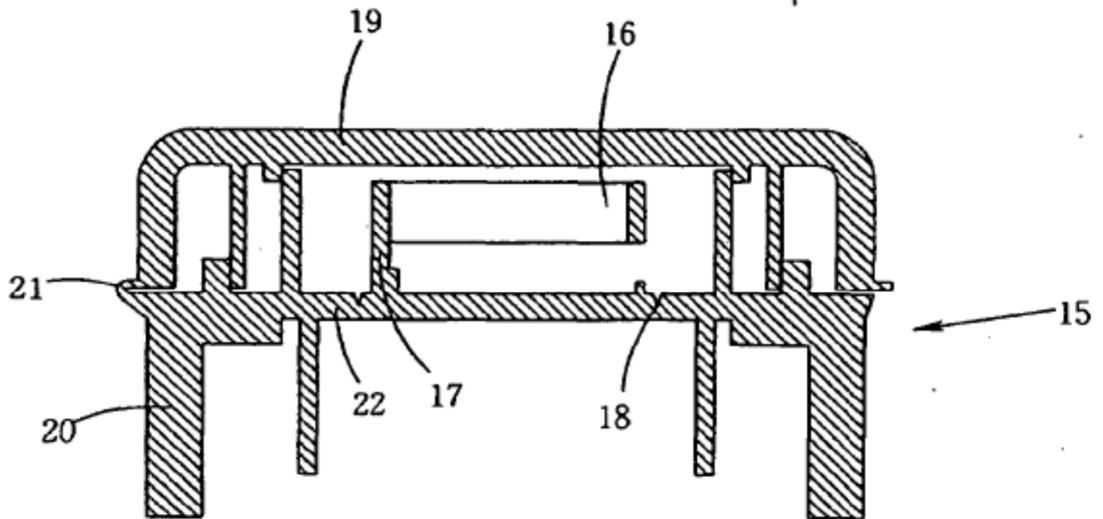


Fig. 1 3

