

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 705**

51 Int. Cl.:

C08L 23/00	(2006.01)	C08L 23/02	(2006.01)
B32B 27/28	(2006.01)	C08L 23/08	(2006.01)
B32B 27/32	(2006.01)	B32B 27/08	(2006.01)
C08K 3/26	(2006.01)		
C08K 5/01	(2006.01)		
C08K 5/098	(2006.01)		
C08L 23/26	(2006.01)		
C08L 29/04	(2006.01)		
C08L 23/10	(2006.01)		
B32B 27/30	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2010 E 10722902 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2407508**

54 Título: **Composición de resina y estructura multicapa que la utiliza**

30 Prioridad:

11.03.2009 JP 2009058076

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

18.03.2015

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621, Sakazu
Kurashiki-shi, Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

KAZETO, OSAMU

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 531 705 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 estructura multicapa que la utiliza**

5 La presente invención se refiere a una composición de resina que comprende una poliolefina y un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (que en adelante se puede abreviar como "EVOH"), que está mejorada en lo que respecta a la prevención de la formación de anomalías superficiales en la película resultantes de una dispersión insuficiente del EVOH en el momento del moldeo en fusión de las composiciones de resina, más específicamente se refiere a una composición de resina mejorada en lo que respecta a la formación de agregados de EVOH a un nivel de microescala y de formación de perfiles ondulados sobre la superficie de artículos moldeados; y también se refiere a una estructura multicapa que incluye una capa que comprende tal composición de resina.

15 Las composiciones de resina producidas por mezcla de poliolefinas y EVOH son bien conocidas (véase el Documento de Patente 1). Sin embargo, generalmente estas composiciones de resina presentan escasa compatibilidad entre sí y, en consecuencia, cuando se conforman en una película, lámina, botella o similar mediante moldeo por extrusión, las composiciones tienden a generar productos extraños no uniformes de fases separadas. La cantidad de productos extraños aumenta particularmente durante períodos de operación largos, lo que afecta significativamente al aspecto de los artículos moldeados (reducción de la procesabilidad a largo plazo). Es sabido que la mezcla de sales metálicas de ácidos grasos superiores de 8 a 22 átomos de carbono, sales metálicas de tetraacetato de etilendiamina y/o compuestos tales como compuestos de hidrotalcita es eficaz para mejorar la escasa compatibilidad entre la poliolefina y el EVOH (véanse los Documentos de Patente 1 y 2). Además de la combinación, se ha descrito que, además de mezclar compuestos basados en hidrotalcita y sales metálicas de ácidos grasos superiores de 8 átomos de carbono o más en la mezcla de una poliolefina y un EVOH, la adición de compuestos de boro, ácidos fosfóricos y/o hidrogenofosfatos alcalinos (alcalinotérreos), o de sales metálicas de ácidos grasos inferiores de 7 átomos de carbono o menos, o similares, mejora la procesabilidad a largo plazo y la resistencia térmica de las composiciones que se componen principalmente de una poliolefina y un EVOH en el momento del moldeo en fusión (conservación de propiedades físicas con el calentamiento reiterado asociado al reciclaje) (véanse los Documentos de Patente 3, 4 y 5). Sin embargo, en estos documentos, la evaluación de la formación de "ojos de pescado" en el momento del moldeo de las películas se lleva a cabo observando la cantidad de partículas de ojos de pescado cuyo es de 0,2 mm o mayor formadas por cada 100 cm².

35 También se ha descrito que es posible mezclar copolímeros de etileno-acetato de vinilo saponificados que tienen un contenido de etileno del 68 al 98 mol% y un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo de un 20% o más (que en adelante se pueden abreviar S-EVOH) como composiciones de resina capaces de evitar la formación de perfiles ondulados sobre la superficie de los artículos moldeados, además de utilizar al menos un componente seleccionado de entre sales metálicas de ácidos grasos superiores de 8 a 22 átomos de carbono, sales metálicas de tetraacetato de etilendiamina e hidrotalcitas, tal como se describe más arriba, para una poliolefina y un EVOH, a la hora de moldear en fusión las composiciones de resina que comprenden una poliolefina y un EVOH. Los perfiles ondulados se producen por anomalías de flujo debidas a una compatibilidad insuficiente en el momento del moldeo en fusión. De este modo se mejora la compatibilidad de las composiciones de resina obtenidas y se evitan los perfiles ondulados sobre la superficie del artículo moldeado y, por consiguiente, se describe la reutilización eficaz de composiciones de residuos tales como materiales remolidos (véase el Documento de Patente 6).

45 También se ha descrito que, mediante la adición de una resina basada en poliolefina modificada con un injerto ácido y un compuesto polialcohol a materiales reciclados de productos en capas, incluyendo capas de resina termoplástica y capas de EVOH, se pueden obtener composiciones de resina que no muestran gelificación en el momento del moldeo en fusión, que no producen perfiles ondulados u ojos de pescado en los artículos moldeados, que presentan una excelente procesabilidad a largo plazo y que pueden evitar productos extraños con fases separadas (mancha de labio) (véase el Documento de Patente 7). Sin embargo, en dicho documento, la evaluación de la formación de ojos de pescado se lleva a cabo observando la cantidad de partículas de ojos de pescado de un diámetro de 0,4 mm o más formadas por cada 100 cm² en la capa de remolienda de los productos en capas.

55 Además se ha descrito un método para producir polímeros basados en acetato de vinilo mediante la adición de un compuesto polieno conjugado con un punto de ebullición de 20°C o más a un copolímero de etileno-acetato de vinilo, y un método para producir polímeros basados en acetato de vinilo saponificados mediante la saponificación de los polímeros basados en acetato de vinilo así obtenidos. El EVOH obtenido por estos métodos se considera de alta calidad y presenta una coloración mínima y una formación mínima de puntos duros de tipo gel en el momento del moldeo (véase el Documento de Patente 8).

De acuerdo con las técnicas descritas en los Documentos de Patente 2 a 7, es posible mejorar mucho la compatibilidad entre el EVOH y la poliolefina en las composiciones de resina producidas mezclando poliolefina y EVOH, lo que conduce a un aspecto mejorado de los artículos moldeados. Sin embargo, en la tendencia actual de sensibilidad con el medio ambiente (reducción del volumen de materiales de embalaje y residuos), la demanda de vasos, botellas y películas más delgadas va en aumento. Así, también está aumentando la necesidad de reducir el mal aspecto debido a una dispersión insuficiente a un mayor nivel superior a la microescala y las anomalías de flujo de las composiciones de resina producidas mezclando una poliolefina y un EVOH. En los materiales de embalaje tradicionales, relativamente gruesos, no existían problemas de este tipo debido a la baja transparencia y similares. Se ha de señalar que, en el "mal aspecto", durante el moldeo de la resina se observa un perfil ondulado a modo de arco (marca de flujo) perpendicular al flujo de la resina fundida y, por consiguiente, aquí el mal aspecto se diferencia de un mal aspecto producido linealmente, como un plano de separación, que se extiende paralelo al flujo de la resina fundida, resultante de la retención y adhesión de la resina deteriorada en el molde y fuera del mismo.

En el Documento de Patente 8 se describe la técnica de reducir los puntos duros de tipo gel en los artículos moldeados producidos solo con EVOH. En dicho documento no se encuentra ninguna mención o alusión a composiciones de resina producidas mezclando EVOH y una poliolefina.

Documentos del estado actual de la técnica

Documentos de Patente

- Documento de Patente 1: Publicación de patente japonesa abierta nº S60-199040
- Documento de Patente 2: Publicación de patente japonesa abierta nº H06-087195
- Documento de Patente 3: Publicación de patente japonesa abierta nº H10-001569
- Documento de Patente 4: Publicación de patente japonesa abierta nº H10-001570
- Documento de Patente 5: Publicación de patente japonesa abierta nº H09-278952
- Documento de Patente 6: Publicación de patente japonesa abierta nº H03-72542
- Documento de Patente 7: Publicación de patente japonesa abierta nº 2008-115367
- Documento de Patente 8: Publicación de patente japonesa abierta nº H09-71620

Los presentes inventores han comprobado que las anomalías superficiales de película (marca de flujo) que aparecen en el momento del moldeo en fusión de la composición de resina preparada mezclando una poliolefina y un EVOH y que afectan a su aspecto, son causadas por una dispersión insuficiente del EVOH o, más específicamente, por la formación de agregados de EVOH a nivel de microescala.

Por consiguiente, los objetos de la presente invención son mejorar la dispersabilidad de los EVOH, suprimiendo la formación de agregados a nivel de microescala, reducir el mal aspecto, tal como perfiles ondulados de la superficie del artículo moldeado, causado por anomalías de flujo debidas a agregados y, en consecuencia, reutilizar eficazmente el producto en capas que comprende la capa de poliolefina y la capa de EVOH, u otros como parte de desecho, como una capa de remolienda, para finalmente obtener artículos moldeados con una buena apariencia.

De acuerdo con la presente invención, el objeto arriba descrito se puede lograr proporcionando una composición de resina que comprende: una poliolefina (A) seleccionada de entre el grupo consistente en polietileno, copolímeros basados en etileno preparados por copolimerización de etileno y α -olefinas o ésteres acrílicos, polipropileno, copolímeros basados en propileno preparados mediante copolimerización de propileno y α -olefinas, polipropilenos modificados mezclados con polímeros basados en caucho, poli(1-buteno), poli(4-metil-1-penteno), poliolefinas modificadas preparadas por reacción de las poliolefinas arriba citadas con anhídrido maleico, y resinas ionoméricas; un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) con un contenido en etileno del 20 al 65 mol% y un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 96% o superior (en adelante simplemente "EVOH (B)"); una sal metálica de un ácido graso superior (C) de 8 a 22 átomos de carbono (en adelante simplemente "sal metálica de ácido graso superior (C)"); y un compuesto polieno conjugado (D) con un punto de ebullición de 20°C o superior (en adelante simplemente "compuesto polieno conjugado (D)"); oscilando la proporción en peso (A:B) entre la poliolefina (A) y el EVOH (B) entre 60:40 y 99,9:0,1, oscilando la cantidad de sales metálicas de ácido graso superior (C) entre 0,0001 y 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B), y oscilando la cantidad del compuesto polieno conjugado (D) entre 0,000001 y 1 parte en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B).

Una composición de resina obtenida como sigue también es una realización preferente de la presente invención: una composición de resina obtenida incluyendo adicionalmente en la composición de resina arriba descrita un compuesto de hidrotalcita (E) en una cantidad que oscila entre 0,0001 y 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B).

Una composición de resina obtenida como sigue también es una realización preferente de la presente invención: una composición de resina obtenida incluyendo adicionalmente 0,3 partes en masa de uno o más

copolímeros de etileno-acetato de vinilo saponificados (F) que presentan un contenido en etileno del 68 al 98 mol% y un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 20% o más (en adelante simplemente "S-EVOH (F)") por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B), en una cualquiera de las dos composiciones de resina arriba descritas.

- 5 Una realización preferente de la presente invención es una estructura multicapa que incluye al menos dos capas que incluyen una capa producida con una cualquiera de las composiciones de resina arriba descritas y una capa producida con un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado con un contenido en etileno del 20 al 65 mol% y un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 96% o superior.

- 10 La presente invención ofrece composiciones de resina capaces de evitar la formación de agregados de EVOH a niveles de microescala para mejorar la dispersabilidad y reducir la aparición de marcas de flujo debidas a las anomalías de flujo causadas por los agregados. La composición de resina de la presente invención puede ser utilizada como una capa de remolienda reciclada incluso de desechos, etc., de productos en capas que incluyen la capa de poliolefina y la capa de EVOH. Incluso en este caso se pueden obtener artículos moldeados sin defectos en su apariencia. Los artículos moldeados producidos a partir de la
15 composición de resina de la presente invención pueden alcanzar una notable mejora en cuanto a su aspecto, en particular si su espesor es pequeño.

- La composición de resina de la presente invención contiene una poliolefina (A), un EVOH (B), una sal metálica de ácido graso superior (C) y un compuesto polieno conjugado (D). La relación en peso entre la poliolefina (A) y el EVOH (B), (A:B), oscila entre 60:40 y 99,9:0,1. La cantidad de las sales metálicas de ácido
20 graso superior (C) contenida oscila entre 0,0001 y 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B). La cantidad del compuesto polieno conjugado (D) oscila entre 0,000001 y 1 parte en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B).

- La poliolefina (A) utilizada en la presente invención se selecciona de entre el grupo consistente en polietileno (baja densidad, baja densidad lineal, densidad media y alta densidad); copolímeros basados en etileno
25 preparados por copolimerización de etileno y α -olefinas tales como 1-buteno, 1-hexeno y 4-metil-1-penteno, o ésteres acrílicos; polipropileno (homo-polipropileno, polipropileno aleatorio, polipropileno de bloques, etc.); copolímeros basados en propileno preparados por copolimerización de propileno y α -olefinas tales como etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno; polipropilenos modificados mezclados con polímeros basados en caucho; poli(1-buteno), poli(4-metil-1-penteno), poliolefinas modificadas preparadas por reacción de las
30 poliolefinas arriba citadas con anhídrido maleico, y resinas ionoméricas. En la presente invención, como poliolefinas (A) preferiblemente se utilizan resinas basadas en polipropileno de copolímeros basados en polipropileno o propileno, o resinas basadas en polietileno de copolímeros basados en polietileno o etileno. En particular es especialmente preferente el uso de resinas basadas en polipropileno. Si entre estas poliolefinas (A) se utilizan poliolefinas que contienen compuestos halógenos procedentes de residuos de
35 catalizadores de polimerización o existentes como impurezas en aditivos tales como materiales de carga y pigmentos en un nivel de 1 a 300 ppm, preferentemente de 3 a 150 ppm, en términos de halógenos, el efecto de la presente invención será más notable.

- El EVOH (B) utilizado en la presente invención es un copolímero de etileno-acetato de vinilo con sus unidades de acetato de vinilo saponificadas (hidrolizadas). El EVOH con un contenido de etileno
40 relativamente bajo y un alto grado de saponificación (grado de hidrólisis) de unidades de acetato de vinilo tiende a una mala compatibilidad con la poliolefina. Si el contenido de EVOH es excesivo, se reducirá la propiedad barrera frente al gas de la composición de resina de acuerdo con la presente invención. Si el grado de saponificación (grado de hidrólisis) de las unidades de acetato de vinilo en el EVOH es bajo, la estabilidad térmica del propio EVOH será escasa. Desde estos puntos de vista, el contenido de etileno del EVOH (B) de
45 acuerdo con la presente invención oscila entre el 20 y el 65 mol%, o preferentemente entre el 20 y el 60 mol% y de forma especialmente preferente entre el 20 y el 50 mol%. El grado de saponificación de las unidades de acetato de vinilo del EVOH (B) es preferentemente del 96% o más, o de forma especialmente preferente del 98% o más y de forma incluso más preferente del 99% o más. Un EVOH con un contenido en etileno del 20 al 65 mol% y un grado de saponificación del 99% o más es especialmente importante como materia a la que
50 aplicar la presente invención, ya que puede emplearse para obtener recipientes con excelentes propiedades, como barrera frente al gas, cuando se lamina con la poliolefina (A).

- EL EVOH (B) puede estar modificado con otros monómeros copolimerizables en la medida en que esto no inhiba el efecto de la presente invención, normalmente en una magnitud no superior al 5 mol%. Ejemplos de monómeros copolimerizables modificadores incluyen α -olefinas tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno y
55 4-metil-1-penteno; ésteres como acrilatos y metacrilatos; ácidos grasos superiores como los ácidos maleico, fumárico e itacónico, y vinil ésteres de éstos; alquil vinil éteres; N-(2-dimetilaminoetil)metacrilamida o sus compuestos cuaternarios, N-vinilimidazol o sus compuestos cuaternarios, N-vinilpirrolidona, N,N-butoximetilacrilamida, viniltrimetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, vinildimetilmetoxisilano y similares.

Es deseable que el índice de fusión (IF; medido a 190°C, bajo una carga de 2.160 g) del EVOH (B) sea de 0,1 g/10 minutos o más, o preferentemente de 0,5 g/10 minutos o más, y de 100 g/10 minutos o menos, o de forma especialmente preferente de 50 g/10 minutos o menos, y de forma totalmente preferente de 30 g/10 minutos o menos. En este caso, desde el punto de vista de la dispersabilidad del EVOH (B), la relación IF (B)/IF (A) oscila preferentemente entre 0,1 y 100, y de forma especialmente preferente entre 0,3 y 50. Aquí, el IF (B) es el IF del EVOH (B) y el IF (A) es el IF de la poliolefina (A) (medido a 190°C, bajo una carga de 2.160 g).

Para obtener el mejor efecto de la presente invención, es importante mantener la proporción másica (A:B) de la poliolefina (A) y el EVOH (B) en la composición de resina de acuerdo con la presente invención en el intervalo de 60:40 y 99,9:0,1. En la proporción másica, si el EVOH (B) está presente en un nivel mayor de 60:40 no se puede lograr por completo el efecto de prevenir la agregación de EVOH (B) a nivel de microescala. Si la poliolefina (A) está presente en un nivel mayor de 99,9:0,1, no se puede observar por completo el efecto de la presente invención. Desde este punto de vista, es preferible mantener la proporción másica (A:B) de la poliolefina (A) y el EVOH (B) en el intervalo entre 65:35 y 99,7:0,3.

En cuanto a las sales de ácidos grasos superiores (C), de acuerdo con la presente invención se pueden utilizar sales metálicas de los ácidos láurico, esteárico, mirístico y similares. En cuanto a las sales metálicas se pueden enumerar las de los Grupos I, II o III de la tabla periódica, por ejemplo sal de sodio, de potasio, de calcio y de magnesio. También se puede utilizar una sal de zinc de estos ácidos grasos. Entre éstas son preferibles las sales del Grupo II de la tabla periódica, tales como sal de calcio y sal de magnesio, ya que pueden producir el efecto de la presente invención cuando se añaden en una cantidad pequeña.

Si la cantidad de sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) añadida es demasiado pequeña, no es posible lograr el efecto de la presente invención. Si se añade una cantidad excesiva de sales, se puede favorecer la degradación térmica del EVOH (B) y provocar formación de espuma debido a los gases de descomposición, o coloración. Por esta razón es preferible que la cantidad de sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) oscile entre 0,0001 y 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B), o de forma especialmente preferente entre 0,001 y 1 parte en masa.

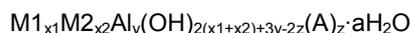
Los compuestos polieno conjugado (D) utilizados en la presente invención son compuestos con enlaces dobles conjugados, y en su una estructura presentan enlaces dobles carbono-carbono y enlaces simples carbono-carbono alternativos, siendo el número de enlaces dobles carbono-carbono igual a 2 o más. Un compuesto polieno conjugado (D) puede consistir en un dieno conjugado con 2 enlaces dobles carbono-carbono y 1 enlace simple carbono-carbono alternativos, o un trieno conjugado con 3 enlaces dobles carbono-carbono y 2 enlaces simples carbono-carbono alternativos. También puede consistir en un compuesto polieno conjugado con mayor número de enlaces dobles carbono-carbono y enlaces simples carbono-carbono alternativos. Son preferibles los polienos que presentan menos de 7 enlaces dobles carbono-carbono para conjugar, ya que, si la cantidad de enlaces dobles carbono-carbono para conjugar es igual a 8 o más, el compuesto polieno conjugado puede colorear los artículos moldeados con su propio color. Además, el polieno puede contener en una molécula múltiples grupos independientes de enlaces dobles conjugados, cada uno de ellos consistente en 2 o más enlaces dobles carbono-carbono. Por ejemplo, en los compuestos polieno conjugado (D) se puede incluir un compuesto tal como el aceite de madera, que tiene 3 trienos conjugados en una molécula. Los compuestos polieno conjugado (D) también pueden incluir otros grupos funcionales además de los enlaces dobles conjugados. Estos grupos funcionales incluyen grupos carboxílicos y sus sales, grupos hidroxilo, grupos éster, grupos carbonilo, grupos éter, grupos amino, imino, amida, ciano, diazo, nitro, sulfónico, sulfóxido, sulfuro, tiol, grupos de ácido sulfónico y sus sales, grupos fosfato y sus sales, grupos fenilo, átomo halógenos, enlaces dobles y enlaces triples.

Ejemplos específicos de compuestos polieno conjugado (D) incluyen compuestos dieno conjugado con estructuras conjugadas de 2 enlaces dobles carbono-carbono, tales como isopreno; 2,3-dimetil-1,3-butadieno; 2,3-dietil-1,3-butadieno; 2-t-butil-1,3-butadieno; 1,3-pentadieno; 2,3-dimetil-1,3-pentadieno; 2,4-dimetil-1,3-pentadieno; 3,4-dimetil-1,3-pentadieno; 3-etil-1,3-pentadieno; 2-metil-1,3-pentadieno; 3-metil-1,3-pentadieno; 4-metil-1,3-pentadieno; 1,3-hexadieno; 2,4-hexadieno; 2,5-dimetil-2,4-hexadieno; 1,3-octadieno; 1,3-ciclopentadieno; 1,3-ciclohexadieno; 1-fenil-1,3-butadieno; 1,4-difenil-1,3-butadieno; 1-metoxi-1,3-butadieno; 2-metoxi-1,3-butadieno; 1-etoxi-1,3-butadieno; 2-etoxi-1,3-butadieno; 2-nitro-1,3-butadieno; cloropreno; 1-cloro-1,3-butadieno; 1-bromo-1,3-butadieno; 2-bromo-1,3-butadieno; fulveno; tropona; ocimeno; fellandreno; mirceno; farneseno; cembreno; ácido sórbico; sorbato; sal de ácido sórbico; y ácido abiético; compuestos trieno conjugados con estructuras conjugadas de 3 enlaces dobles carbono-carbono, tales como 1,3,5-hexatrieno; ácido 2,4,6-octatrieno-1-carboxílico; ácido oleosteárico; aceite de madera; y coelcariferol; y compuestos polieno conjugado con estructuras conjugadas de 4 o más enlaces dobles carbono-carbono, tales como ciclooctatetraeno; ácido 2,4,6,8-decatetraeno-1-carboxílico; retinol; y ácido retinoico. Estos compuestos polieno conjugado (D) se pueden utilizar individualmente o en combinaciones de 2 o más compuestos.

La cantidad de compuestos polieno conjugado (D) a añadir oscila entre 0,000001 y 1 parte en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B), o de forma especialmente preferente entre 0,00001 y 1 parte en masa. Si la cantidad añadida es inferior a 0,000001 partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B), el efecto de la presente invención puede no ser satisfactorio. Si la cantidad añadida es mayor de 1 parte en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B), se puede favorecer la gelificación de las composiciones de resina obtenidas.

Además de la poliolefina (A), el EVOH (B), las sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) y los compuestos polieno conjugado (C) arriba mencionados, que constituyen la composición de resina de la presente invención, también se pueden añadir compuestos hidrotalcita (E). La adición de los compuestos hidrotalcita (E) como un componente de la composición de resina de la presente invención es preferible porque mejora adicionalmente la dispersabilidad del EVOH (B) en las composiciones de resina.

Como compuestos hidrotalcita (E) empleados en la presente invención se pueden enumerar las sales complejas de hidrotalcita representadas por la siguiente fórmula:



donde: M1 es uno o más elementos seleccionados entre Mg, Ca, Sr o Ba; M2 es uno o más elementos seleccionados entre Zn, Cd, Pb o Sn; A es CO₃ o HPO₄; x1, "y", "z" son números positivos; x2 y "a" son 0 o números positivos; y x1 > x2, x1 + x2 > y.

En los compuestos de hidrotalcita, preferentemente M1 es Mg o Ca y M2 es Zn o Cd. A continuación se muestra una lista de compuestos de hidrotalcita particularmente favorables:

- 20 Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O
- Mg₈Al₂(OH)₂₀CO₃·5H₂O
- 25 Mg₅Al₂(OH)₁₄CO₃·4H₂O
- Mg₁₀Al₂(OH)₂₂(CO₃)₂·4H₂O
- Mg₆Al₂(OH)₁₆HPO₄·4H₂O
- 30 Ca₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O
- Zn₆Al₆(OH)₁₆CO₃·4H₂O
- Mg₃ZnAl₂(OH)₁₂CO₃·2,7H₂O
- 35 Mg₆Zn₂Al₂(OH)₂₀CO₃·6H₂O

Cuando se añade adicionalmente el compuesto hidrotalcita (E), su cantidad añadida oscila entre 0,0001 y 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B), preferentemente entre 0,001 y 1 parte en masa. Si la cantidad añadida es inferior a 0,0001 partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B), el efecto de la presente invención puede no ser satisfactorio. Si la cantidad añadida supera 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B), se puede favorecer la degradación térmica del EVOH en la composición de resina obtenida y también provocar formación de espuma por los gases de descomposición, o coloración.

Por otra parte, además de la poliolefina (A), el EVOH (B), las sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) y los compuestos polieno conjugado (C) arriba mencionados, que constituyen la composición de resina de la presente invención, también se puede añadir S-EVOH (F). La adición de S-EVOH (F) como un componente de la composición de resina de la presente invención es preferible porque puede mejorar adicionalmente la dispersabilidad del EVOH (B) en la composición de resina.

El S-EVOH (F) es un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado con un contenido en etileno del 68 al 98 mol% y con un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 20% o más. A diferencia del tipo de EVOH usual utilizado para el envasado de alimentos, tiene un alto contenido de etileno y puede mejorar significativamente la compatibilidad entre la poliolefina (A) y el EVOH (B). Preferentemente, el S-EVOH (F) tiene un contenido en etileno del 70 mol% o superior, y preferiblemente es del 96 mol% o inferior, o de forma especialmente preferente del 94 mol% o inferior. El grado de saponificación de las unidades de acetato de vinilo es preferentemente del 30% o más, o de forma especialmente preferente del 40% o más. El límite superior del grado de saponificación no está definido estrictamente. También se pueden utilizar materiales con un grado de saponificación del 99 mol% o más, o esencialmente del 100%. Si el contenido en

etileno es inferior al 68 mol% o superior al 98 mol%, o si el grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo es menor del 20%, el efecto de la presente invención no se logrará por completo.

De acuerdo con la especificación de la presente invención, el contenido en etileno del S-EVOH (F) debería ser mayor que el del EVOH (B). La diferencia del contenido de etileno entre el S-EVOH (F) y el EVOH (B) es preferiblemente de al menos el 10 mol% o más, y de forma especialmente preferente del 20 mol% o más, desde el punto de vista de mejorar la compatibilidad entre la poliolefina (A) y el EVOH (B).

Preferentemente el S-EVOH (F) presenta un IF (medido a 190°C, bajo una carga de 2.160 g) de 0,1 g/10 minutos o más, de forma especialmente preferente 0,5 g/10 minutos o más, y de forma todavía más preferente 1 g/10 minutos o más. Al mismo tiempo, el IF del S-EVOH (F) es preferentemente de 100 g/10 minutos o menos, de forma especialmente preferente 50 g/10 minutos o menos, y de forma todavía más preferente 30 g/10 minutos o más. El S-EVOH (F) utilizado en la presente invención se puede modificar con un ácido carboxílico insaturado o sus derivados. Ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados incluyen los ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico, itacónico y maleico; metil o etil ésteres de estos ácidos; y anhídrido maleico, anhídrido itacónico y similares. Estos monómeros de ácido se pueden utilizar de forma individual o en combinación.

Si se utiliza S-EVOH (F) como componente de la composición de resina de la presente invención, preferentemente la cantidad añadida es de 0,3 partes en masa o más por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B), y de forma especialmente preferente 0,5 partes en masa o más. Si la adición es menor de 0,3 partes en masa, puede no lograrse por completo el efecto de la adición del S-EVOH (F). Aunque el límite superior de la adición no está claramente especificado, una adición excesiva no aumentará la dispersabilidad del EVOH por encima de un límite determinado, una adición de 30 partes en masa o menos será suficiente.

Aunque los compuestos hidrotalcita (E) y S-EVOH (F) pueden añadirse en cada caso de forma independiente a la composición de resina de la presente invención formada por la poliolefina (A), el EVOH (B), las sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) y los compuestos polieno conjugado (D), si dichos dos compuestos se combinan y añaden se puede obtener un mayor efecto de prevención de la agregación del EVOH (B) a nivel de microescala.

La adición de resinas de poliolefina modificadas con ácidos carboxílicos insaturados o derivados de los mismos a la composición de resina de la presente invención es eficaz para suprimir la agregación del EVOH (B) a nivel de microescala. Aquí, las resinas de poliolefina modificadas son resinas de poliolefina modificadas con uno o más ácidos carboxílicos insaturados o derivados de los mismos, seleccionados de entre los siguientes grupos: ácidos carboxílicos insaturados tales como los ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico, crotonico, itacónico y citracónico, incluyendo sus ésteres o anhídridos; y derivados de ácidos carboxílicos insaturados tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acetato de vinilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilamida, metacrilamida, acrilato de sodio y metacrilato de sodio. Como resinas de poliolefina antes de la modificación se pueden citar preferentemente: polietileno, polipropileno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, y copolímeros de etileno-éster acrilato.

Además, la adición de lubricantes a la composición de resina de la presente invención es eficaz para suprimir la agregación del EVOH (B) a nivel de microescala. Ejemplos de lubricantes incluyen: ésteres de ácidos grasos superiores (metil éster (como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esterárico, ácido behénico y ácido oleico), isopropil éster, butil éster y octil éster, por ejemplo); amidas de ácidos grasos superiores (amidas alifáticas saturadas tales como amida de ácido esteárico y behenamida, amidas de ácidos grasos insaturados tales como amida de ácido oleico y amida de ácido erúxico, y amidas de ácidos bis-grasos tales como etilenamida de ácido bis-esteárico, etilenamida de ácido bis-oleico, etilenamida de ácido bis-erúxico, y etilenamida de ácido bis-láurico); poliolefinas de bajo peso molecular (polietileno de bajo peso molecular o polipropileno de bajo peso molecular con un peso molecular promedio en número entre aproximadamente 500 y aproximadamente 10.000, por ejemplo, o un producto de los mismos modificado con ácido); alcoholes superiores, y resina de fluoruro de etileno. En particular, preferentemente se utilizan ésteres de ácidos grasos superiores y amidas de ácidos grasos superiores, y de forma especialmente preferente se utilizan amidas de ácidos grasos superiores. Cuando se añaden estos lubricantes, preferentemente uno o más de los mismos se añaden en una cantidad entre 0,00001 y 1 parte en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B). De forma especialmente preferente, el lubricante se añade en una cantidad entre 0,00005 y 0,5 partes en masa. Si la cantidad añadida de los lubricantes es menor de 0,00001 partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B), puede que no se prevenga de forma eficaz la agregación del EVOH (B). Por otro lado, si la cantidad añadida es mayor de 1 parte en masa, los lubricantes se separan en el momento del moldeo en fusión de la composición de resina y, como consecuencia, se pueden producir diversas anomalías.

Además es preferible añadir compuestos de boro tales como ácido bórico para suprimir la agregación del EVOH (B) a nivel de microescala. Ejemplos de compuestos de boro incluyen: boro, bórax o derivado del mismo, haluros de boro tales como trifluoruro de boro o un compuesto de coordinación de amina o compuesto de coordinación éter de los mismos, trialkil- o triaril- boros tales como trimetilboro y trifenilboro, o un compuesto de coordinación de amina o compuesto de coordinación éter de los mismos, compuestos de borohidruros organo-sustituídos tales como alquil- y aril- boro o haluros de los mismos, y borohidruro de sodio. Específicamente, de forma preferente se utilizan boro y bórax. Cuando se añaden estos compuestos de boro, uno o más de los mismos se añaden preferentemente en una cantidad entre 0,001 y 0,5 partes en masa por 100 partes en masa del EVOH (B). Una cantidad especialmente preferente para la adición de los compuestos de boro oscila entre 0,02 y 0,3 partes en masa en términos de boro. Si la cantidad añadida de los compuestos de boro es menor de 0,001 partes en masa en términos de boro por 100 partes en masa del EVOH (B), el efecto de mejora de la supresión de la agregación del EVOH (B) puede ser insuficiente. Por otro lado, si la adición es mayor de 0,5 partes en masa, la agregación del EVOH (B) puede empeorar.

Además, preferiblemente se pueden añadir algunos aditivos públicamente conocidos, capaces de mejorar diversas propiedades tales como la estabilidad térmica durante el moldeo por extrusión en fusión, en una medida razonable para que no inhiba el efecto de la presente invención, ya que es de esperar que estos aditivos reduzcan el deterioro del EVOH (B), que es un componente de la composición de resina de la presente invención. Estos aditivos incluyen ácidos orgánicos tales como ácido acético y ácido láctico, ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico y ácido fosfórico, sales metálicas de estos ácidos con metales de los Grupos I, II y III de la tabla periódica.

A continuación se explica el método para obtener la composición de resina de la presente invención mediante la mezcla de la poliolefina (A), el EVOH (B), las sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) y los compuestos de polieno conjugado (D), y el método para moldear las composiciones de resina.

No existe ninguna restricción particular con respecto a los métodos de mezcla para obtener la composición de resina de acuerdo con la presente invención. Como ejemplos se pueden mencionar: métodos donde la poliolefina (A), el EVOH (B), las sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) y los compuestos polieno conjugado (D) se mezclan en seco entre sí y después se mezclan en fusión; y métodos donde las sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) y/o los compuestos polieno conjugado (D) se mezclan previamente en la poliolefina (A) y/o el EVOH (B), y la mezcla se combina en seco con el resto de los componentes y después se mezcla en fusión. Es preferente un método donde la poliolefina (A), una mezcla preparada combinando previamente los compuestos polieno conjugado (D) con EVOH (B) y una mezcla preparada combinando previamente las sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) se mezclan en seco y después se mezclan en fusión.

En particular, cuando el compuesto polieno conjugado (D) se mezcla por adelantado con el EVOH (B), es posible obtener resultados satisfactorios en cuanto al efecto de la presente invención incluso si se añade una cantidad reducida de compuesto polieno conjugado (D). Los métodos para mezclar por adelantado del compuesto de polieno conjugado (D) en el EVOH (B) no están especificados. Por ejemplo se puede mencionar un método donde el EVOH (B) se disuelve en un buen disolvente para EVOH (B), como disolvente mixto agua/metanol, y un compuesto polieno conjugado (D) se disuelve en esta solución en una concentración entre 0,000001 y 10 partes en masa por 100 partes en masa del EVOH (B). La solución mixta se extruye en un disolvente débil a través de una boquilla, etc. El depósito precipita, se solidifica, lava y seca para obtener un EVOH (B) mezclado con un compuesto polieno conjugado (D).

No existe ninguna restricción particular con respecto a los métodos para mezclar por adelantado las sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) con la poliolefina (A). Como ejemplos se pueden mencionar un método donde las sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) se mezclan en seco con la poliolefina (A) y un método donde la poliolefina (A) y las sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) se mezclan en fusión y después se granulan. Entre estos métodos, el segundo es más favorable para una fácil manipulación desde el punto de vista de que las sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) normalmente están en forma de polvo.

No existe ninguna restricción particular con respecto a los métodos para la mezcla cuando se añaden compuesto hidrotalcita (E) y S-EVOH (F). Una mezcla de poliolefina (A), EVOH (B), sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) y compuestos polieno conjugado (D) se puede mezclar en seco con un compuesto hidrotalcita (E) y/o S-EVOH (F) y después mezclar en fusión. Si la poliolefina (A) y las sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) se mezclan en fusión y después se granulan por adelantado, en el momento de la mezcla en fusión el compuesto hidrotalcita (E) y/o el S-EVOH (F) se pueden mezclar al mismo tiempo para incluirlos en los granulos, por lo que este tratamiento es preferible desde el punto de vista de reducir la cantidad de materiales a manipular en el paso final de mezcla en fusión de la composición de resina de la presente invención.

- La composición de resina de la presente invención también puede incluir otros aditivos diferentes a los arriba descritos en la medida en que esto no inhiba el efecto de la presente invención. Estos aditivos incluyen antioxidantes, absorbentes de ultravioleta, plastificantes, agentes antiestáticos, agentes colorantes, materiales de carga y otros compuestos poliméricos. A continuación se indican ejemplos específicos de aditivos.
- 5
- 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), propionato de octadecil-3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenilo), 4,4'-tiobis(6-t-butilfenol) y similares.
- 10
- Absorbentes de ultravioleta: acrilato de etilen-2-ciano-3,3'-difenoilo, 2-(2'-hidroxil-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxil-3'-t-butil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-hidroxil-4-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxil-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxil-4-octoxibenzofenona y similares.
- Plastificantes: ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dioctilo, cera, parafina líquida, ésteres de ácido fosfórico y similares.
- 15
- Agentes antiestáticos: monoestearato de pentaeritrita, monopalmitato de sorbitol, poliolefinas sulfatadas, óxido de polietileno, Carbowax y similares.
- Agentes colorantes: óxido de titanio, negro de carbón, ftalocianina, quinacridona, indolina, pigmentos azo, colcótar y similares.
- Materiales de carga: fibra de vidrio, asbestos, balastonita, silicato de calcio y similares.
- 20
- Entre esos aditivos, frecuentemente los agentes colorantes y los materiales de carga en particular pueden contener impurezas que favorecen la agregación del EVOH (B) que constituye la composición de resina de la presente invención a nivel de microescala. Por esta razón, cuando se incorporan por mezcla estos aditivos, es necesario aumentar en la medida necesaria la cantidad de sales metálicas de ácidos grasos superiores (C) y/o de compuestos polieno conjugado (D) a mezclar.
- 25
- También es posible incorporar por mezcla muchos otros compuestos poliméricos en la composición de resina de la presente invención en la medida en que esto no inhiba el efecto de la presente invención.
- Como herramientas de mezcla para cada componente con el fin de obtener la composición de resina de la presente invención se pueden mencionar mezcladoras horizontales con cinta helicoidal, coamasadoras-mezcladoras de alta velocidad, rodillos mezcladores, extrusoras, mezcladoras de alta intensidad o similares.
- 30
- La composición de resina de la presente invención se puede moldear para obtener artículos moldeados deseados, tales como películas, láminas, tubos, botellas, vasos y similares, por medio de máquinas de moldeo por extrusión en fusión, máquinas de moldeo por compresión, máquinas de moldeo por transferencia, máquinas de moldeo por inyección, máquinas de moldeo por soplado, máquinas de moldeo por calor, máquinas de moldeo giratorias, máquinas de moldeo por inmersión y similares, públicamente conocidas. La temperatura de extrusión para el moldeo oscila generalmente entre 170 y 350°C, aunque se selecciona adecuadamente en función del tipo de poliolefina (A) que constituye la composición de resina de la presente invención, los índices de fusión de la poliolefina (A) y el EVOH (B), la proporción entre la poliolefina (A) y el EVOH (B) o el tipo de máquina de moldeo y similares.
- 35
- 40
- Cuando la composición de resina de la presente invención se utiliza como una construcción de capas de una estructura multicapa que incluye la capa de poliolefina y la capa de EVOH, la estructura multicapa tiene cualquier construcción de capas, con una o más capas dispuestas en posiciones arbitrarias. Estas construcciones de capas se expresan como en las siguientes construcciones de capas, en las que "c" es la composición de resina de la presente invención, "a" es una poliolefina, "b" es EVOH, y "ad" es resina adhesiva. En este contexto, como "ad" se puede utilizar preferentemente la resina de poliolefina modificada, modificada con ácidos carboxílicos insaturados o derivados de los mismos.
- 45
- 3 capas: a/c/b
4 capas: c/b/ad/a, a/c/ad/b
5 capas: c/ad/b/ad/c, a/c/b/ad/a, a/c/b/c/a
6 capas: a/c/ad/b/ad/a
7 capas: a/c/ad/b/ad/c/a
- 50
- En estas estructuras multicapa, la composición de resina de la presente invención se puede sustituir por desechos mezclados en fusión de la estructura multicapa. Además de la estructura multicapa también se pueden mezclar y combinar en fusión desechos de otros moldeos de poliolefina. Por consiguiente, cuando se

utiliza una capa "ad" en estas estructuras multicapa, la composición de resina de la presente invención tendrá que contener necesariamente "ad" como componente.

5 Dado que las estructuras multicapa de la construcción en capas contienen EVOH, que tiene buenas propiedades barrera al gas, éstas son útiles como materiales de embalaje para productos alimenticios, productos médicos y dispositivos médicos, y similares, que requieren buenas propiedades de barrera al gas.

10 El moldeo por coextrusión es un método favorable para la formación de las estructuras multicapa. En este método se utiliza un número de extrusoras independientes correspondiente al número de tipos de capas de resina, y las resinas fundidas en cada extrusora se coextruden simultáneamente para formar una estructura de capas laminadas. Otros métodos aplicables son métodos de formación de estructuras multicapa, incluyendo revestimiento por extrusión y laminación en seco, y similares. Además es posible obtener artículos moldeados con excelentes propiedades mecánicas y excelentes propiedades barrera al gas mediante el estirado en el artículo moldeado singular de la composición de resina de la presente invención, o las estructuras multicapa que contienen la composición de resina de la presente invención por medio de estirado monoaxial, estirado biaxial o estirado por soplado.

15 Los artículos moldeados obtenidos a partir de la composición de resina de la presente invención tienen buen aspecto y presentan excelentes propiedades mecánicas y excelentes propiedades barrera al gas, ya que el EVOH en la composición de resina de la presente invención está disperso uniformemente, sin una agregación a nivel de microescala. Por consiguiente, estos artículos tienen un gran valor industrial.

Ejemplos

20 La presente invención se explica con mayor detalle a continuación por medio de ejemplos. En los siguientes ejemplos de producción, ejemplos y ejemplos comparativos, "parte" significa "parte en masa" a no ser que se especifique otra cosa.

Método de determinación cuantitativa del compuesto polieno conjugado (D) mezclado en EVOH

25 La cantidad de compuesto polieno conjugado (D) en EVOH se determinó cuantitativamente del modo descrito a continuación. En este método, el EVOH que contenía el compuesto polieno conjugado (D) se pulverizó y se tamizó a partir de un tamiz de malla 100 para eliminar partículas gruesas. Una porción de 10 g de este polvo se sometió a extracción Soxhlet durante 48 horas con 100 ml de cloroformo. La cantidad de compuesto polieno en el líquido de extracción se determinó mediante cromatografía líquida de alto rendimiento utilizando curvas de calibración preparadas con el patrón de referencia de cada compuesto polieno.

30 *Ejemplo de Producción 1*

(1) 2.000 partes de EVOH con un contenido en etileno del 32 mol%, un grado de saponificación del 99,8 mol% y una viscosidad límite $[\eta]_{ph}$ de 0,092 l/g, medida a 30°C utilizando una mezcla líquida agua/fenol = 15/85 (relación másica) como disolvente, se añadieron a 18.000 partes de un disolvente mixto agua/metanol = 40/60 (relación másica) y se disolvieron por completo por agitación durante 6 horas a 60°C. A esta solución se añadieron 2 partes de ácido sórbico en forma de un compuesto polieno conjugado (D) y se disolvieron por completo mediante agitación durante otra hora a 60°C, para obtener una solución de EVOH que contenía ácido sórbico. Esta solución de EVOH se extruyó de forma continua en un baño de coagulación agua/metanol = 95/5 (relación másica), a 0°C, a través de una boquilla de 4 mm de diámetro para coagular el EVOH en forma de cordón. Este cordón se introdujo después en una granuladora para obtener pequeños fragmentos porosos de EVOH.

45 (2) Los pequeños fragmentos porosos de EVOH obtenidos en el punto (1) se lavaron sucesivamente con 2.000 partes de una solución acuosa de ácido acético al 0,1% en peso y después con 2.000 partes de agua de intercambio iónico a 20°C y a continuación se sumergieron durante 4 horas en 2.000 partes de una solución acuosa de ácido bórico al 0,092%, a 20°C, por 100 partes de los pequeños fragmentos. Los pequeños fragmentos de EVOH se deshidrataron y aislaron de la solución, se secaron durante 4 horas en una secadora de aire caliente a 80°C y se secaron durante otras 16 horas a 100°C, para obtener pequeños fragmentos de EVOH. Los pequeños fragmentos de EVOH obtenidos contenían 0,01 partes de ácido sórbico y 0,019 partes de ácido bórico por 100 partes de EVOH en términos de boro. El índice de fusión de este EVOH era de 1,6 g/10 minutos (ASTM-D1238, medido a 190°C, bajo una carga de 2.160 g).

50 (3) A 100 partes de los pequeños fragmentos de EVOH obtenidos en el punto (2) se añadieron 0,02 partes de bis-amida esteárica de etileno como lubricante y a continuación se agitó y mezcló hasta que el lubricante se dispersó uniformemente en los pequeños fragmentos de EVOH, para obtener un EVOH (B1).

Ejemplo de Producción 2

Un EVOH (B2) que contenía 0,05 partes de β -mirceno por 100 partes de EVOH se obtuvo del mismo modo que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se utilizaron 2 partes de β -mirceno en lugar de las 2 partes de ácido sórbico en el Ejemplo de Producción 1(1) como compuesto polieno conjugado (D).

Ejemplo de Producción 3

- 5 Un EVOH (B3) se obtuvo del mismo modo que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que no se añadió bis amida esteárica de etileno (es decir, el paso del ejemplo de producción 1(3) no se llevó a cabo) en el Ejemplo de Producción 1(3).

Ejemplo de Producción 4

- 10 Un EVOH (B4) se obtuvo del mismo modo que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que no se añadió ácido sórbico a la solución de EVOH en agua/metanol en el Ejemplo de Producción 1(1).

Ejemplo de Producción 5

Un EVOH (B5) que contenía 0,002 partes de ácido sórbico por 100 partes de EVOH se obtuvo del mismo modo que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se cambió la cantidad de ácido sórbico añadido a la solución de EVOH en agua/metanol de 2 partes a 0,4 partes en el Ejemplo de Producción 1(1).

- 15 *Ejemplo de Producción 6*

Un EVOH (B6) que contenía 0,0032 partes de ácido sórbico por 100 partes de EVOH se obtuvo del mismo modo que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se cambió la cantidad de ácido sórbico añadido a la solución de EVOH en agua/metanol de 2 partes a 0,65 partes en el Ejemplo de Producción 1(1).

Ejemplo de Producción 7

- 20 (1) Unos pequeños fragmentos de EVOH se obtuvieron del mismo modo que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se empleó EVOH con un contenido en etileno del 32 mol%, un grado de saponificación del 99,8 mol% y una viscosidad límite $[\eta]_{ph}$ de 0,112 l/g, medida a 30°C, utilizando una mezcla líquida de agua/fenol = 15/85 (relación másica) como disolvente.

- 25 (2) Los pequeños fragmentos porosos de EVOH obtenidos en el anterior punto (1) se lavaron sucesivamente con una solución acuosa de ácido acético al 0,1% en peso y agua de intercambio iónico del mismo modo que en el Ejemplo de Producción 1(2), y después se secaron del mismo modo que en el Ejemplo de Producción 1(2) sin sumergirlos en solución acuosa de ácido bórico. Además, mediante la adición de los lubricantes del mismo modo que en el Ejemplo de Producción 1(3), se obtuvo EVOH (B7). El índice de fusión de este EVOH (B7) (ASTM-D1238, medido a 190°C, bajo una carga de 2.160 g) era de 1,5 g/10 minutos.

- 30 **Ejemplo 1**

- 35 (1) Como poliolefina (A) se utilizó un polipropileno que contenía óxido de titanio, un pigmento blanco (contenido de óxido de titanio: 0,3 partes por 100 partes de polipropileno: índice de fusión 5,4 g/10 minutos (ASTM-D1238, medido a 230°C), en adelante "PP"). Después, 1,11 partes de estearato de calcio, una sal metálica de ácido graso superior (C), se mezclaron en seco con las 100 partes de dicho PP, y la mezcla resultante se granuló después de mezclarse a una temperatura de extrusión de 200°C utilizando una extrusora de husillo doble solidario con un diámetro de 30 mm (TEX-30N, fabricada por Japan Steel Works, Ltd.), para obtener una mezcla madre de PP que contenía estearato de calcio (en adelante simplemente "mezcla madre de PP (a)").

- 40 (2) 81 partes del PP arriba descrito, 9 partes de la mezcla madre de PP (a) y 10 partes de EVOH (B1) se mezclaron en seco para obtener una mezcla. La composición de esta mezcla era de 90 partes de PP, una poliolefina (A); 10 partes de EVOH (B); 0,1 partes de estearato de calcio, una sal metálica de ácido graso superior (C); y 0,001 partes de ácido sórbico, un compuesto polieno conjugado (D). Con esta mezcla se produjo una película monocapa de 40 μ m de espesor utilizando una extrusora de husillo simple con un diámetro de 20 mm (Laboplastmill - fabricada por Toyo Seiki, Co.) y una extrusora de boquilla en T. La temperatura de producción de la película era de 190 a 230°C en la extrusora, y 220°C en la boquilla. La velocidad de rotación del husillo era de 40 rpm y el volumen de descarga era de 0,95 kg/hora.

- 45 Una hora después de disponer la mezcla en la tolva de extrusora se tomó una muestra de aproximadamente 5 m de la película. En la parte central de la muestra de película se dibujó un cuadrado de 10 cm por 10 cm y se contó la cantidad de agregados de EVOH con un diámetro de aproximadamente 200 μ m o más (el diámetro máximo) utilizando la luz posterior de una lámpara fluorescente de mesa. Este recuento se realizó a
- 50

intervalos de 50 cm, con un total de 10 posiciones a lo largo de la muestra de película. El promedio calculado del recuento de agregados de EVOH fue de 0,8 unidades por 100 cm².

Ejemplo 2

- 5 La mezcla combinada en frío se obtuvo del mismo modo que en el Ejemplo 1(2), excepto que se utilizaron 10 partes de EVOH (B2) que contenía β-mirceno en lugar de 10 partes de EVOH (B1) que contenía ácido sórbico en el Ejemplo 1(2). Con esta mezcla se produjo una película monocapa y después se contaron los agregados de EVOH en la película obtenida. El resultado fue de 0,8 unidades por 100 cm².

Ejemplo 3

- 10 La mezcla combinada en frío se obtuvo del mismo modo que en el Ejemplo 1(2), excepto que se utilizaron 10 partes de EVOH (B3) que no contenía lubricante en lugar de 10 partes de EVOH (B1) en el Ejemplo 1(2). Con esta mezcla se produjo una película monocapa y después se contaron los agregados de EVOH en la película obtenida. El resultado fue de 3,0 unidades por 100 cm².

Ejemplo Comparativo 1

- 15 En el proceso del Ejemplo 1(2), se mezclaron en seco para obtener una mezcla 90 partes de PP y 10 partes de EVOH (B4) que no contenía compuestos polieno conjugado (D). Con esta mezcla se produjo una película monocapa y después se contaron, del mismo modo que en el Ejemplo 1(2), los agregados de EVOH en la película obtenida. El resultado fue de 100 unidades o más por 100 cm².

Ejemplo Comparativo 2

- 20 En el proceso del Ejemplo 1(2), se mezclaron en seco para obtener una mezcla 81 partes de PP, 9 partes de mezcla madre de PP (a) y 10 partes de EVOH (B4) que no contenía compuestos polieno conjugado (D). Con esta mezcla se produjo una película monocapa y después se contaron, del mismo modo que en el Ejemplo 1(2), los agregados de EVOH en la película obtenida. El resultado fue de 12 unidades por 100 cm².

Ejemplo Comparativo 3

- 25 En el proceso del Ejemplo 1(2), se mezclaron en seco para obtener una mezcla 90 partes de PP y 10 partes de EVOH (B1) que contenía compuestos polieno conjugado (D). Con esta mezcla se produjo una película monocapa y después se contaron, del mismo modo que en el Ejemplo 1(2), los agregados de EVOH en la película obtenida. El resultado fue de 20 unidades por 100 cm².

Ejemplo Comparativo 4

- 30 En el proceso del Ejemplo 1(2), se mezclaron en seco para obtener una mezcla 41 partes de PP, 9 partes de mezcla madre de PP (a) y 50 partes de EVOH (B5). La composición de esta mezcla era de 50 partes de PP, que es una poliolefina (A); 50 partes de EVOH (B); 0,1 partes de estearato de calcio, que es una sal metálica de ácido graso superior (C); y 0,001 partes de ácido sórbico, que es un compuesto polieno conjugado (D). Con esta mezcla se produjo una película monocapa y después se contaron, del mismo modo que en el Ejemplo 1(2), los agregados de EVOH en la película obtenida. El resultado fue de 35 unidades por 100 cm².

35 **Ejemplo 4**

- 40 En el proceso del Ejemplo 1(2), se mezclaron en seco para obtener una mezcla 61 partes de PP, 9 partes de mezcla madre de PP (a) y 30 partes de EVOH (B6). La composición de esta mezcla era de 70 partes de PP, que es una poliolefina (A); 30 partes de EVOH (B); 0,1 partes de estearato de calcio, que es una sal metálica de ácido graso superior (C); y 0,00096 partes de ácido sórbico, que es un compuesto polieno conjugado (D). Con esta mezcla se produjo una película monocapa y después se contaron, del mismo modo que en el Ejemplo 1(2), los agregados de EVOH en la película obtenida. El resultado fue de 1,9 unidades por 100 cm².

Ejemplo 5

- 45 La mezcla combinada en frío se obtuvo del mismo modo que en el Ejemplo 1(2), excepto que se utilizaron 10 partes de EVOH (B7) que no contenía ácido bórico en lugar de 10 partes de EVOH (B1) en el Ejemplo 1(2). Con esta mezcla se produjo una película monocapa y después se contaron los agregados de EVOH en la película obtenida. El resultado fue de 1,0 unidades por 100 cm².

Ejemplo 6

(1) Se obtuvo una mezcla madre (en adelante "mezcla madre de PP (b)") del mismo modo que en el Ejemplo 1(1), excepto que se utilizaron 1,11 partes de estearato de magnesio en lugar de 1,11 partes de estearato de calcio en el Ejemplo 1(1).

- 5 (2) La mezcla combinada en frío se obtuvo del mismo modo que en el Ejemplo 1(2), excepto que se utilizaron 9 partes de mezcla madre de PP (b) en lugar de 9 partes de mezcla madre de PP (a) en el Ejemplo 1(2). Con esta mezcla se produjo una película monocapa y después se contaron los agregados de EVOH en la película obtenida. El resultado fue de 0,7 unidades por 100 cm².

Ejemplo Comparativo 5

- 10 En el proceso del Ejemplo 1(2) se mezclaron en seco 90 partes de PP, 10 partes de EVOH (B1) y 20 partes de polvo de estearato de calcio para obtener una mezcla. Después se intentó producir una película monocapa utilizando esta mezcla del mismo modo que en el Ejemplo 1(2). Sin embargo, el estearato de calcio en forma líquida, que se había separado de las resinas, salía a borbotones de una parte de labio de boquilla en T y se formaron muchos agujeros en la superficie de la película, por lo que no fue posible contar los agregados de EVOH.

15 Ejemplo 7

(1) Se obtuvo una mezcla madre (en adelante "mezcla madre de PP (c)") del mismo modo que en el Ejemplo 1(1), excepto que se utilizaron 100 partes de polipropileno natural que no contenía óxido de titanio en lugar de 100 partes de estearato de PP 1(1).

- 20 (2) La mezcla combinada en frío se obtuvo del mismo modo que en el Ejemplo 1(2), excepto que se utilizaron 9 partes de mezcla madre de PP (c) en lugar de 9 partes de mezcla madre de PP (a) en el Ejemplo 1(2). Con esta mezcla se produjo una película monocapa y después se contaron los agregados de EVOH en la película obtenida. El resultado fue de 0,4 unidades por 100 cm².

Ejemplo 8

- 25 (1) En el proceso del Ejemplo 1(1) se mezclaron en seco adicionalmente 1,11 partes de Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O, que es un compuesto hidrotalcita (E). De este modo se obtuvo una mezcla madre (en adelante "mezcla madre de PP (d)") del mismo modo que en el Ejemplo 1(1).

- 30 (2) En el proceso del Ejemplo 1(2), la mezcla combinada en frío se obtuvo del mismo modo que en el Ejemplo 1(2), excepto que se utilizaron 9 partes de mezcla madre de PP (d) en lugar de 9 partes de mezcla madre de PP (a) en el Ejemplo 1(2). Con esta mezcla se produjo una película monocapa y después se contaron los agregados de EVOH en la película obtenida. El resultado fue de 0,5 unidades por 100 cm².

Ejemplo 9

- 35 En el proceso del Ejemplo 1(2) se añadieron por mezcla en seco 81 partes de PP, 9 partes de mezcla madre de PP (a), 10 partes de EVOH (1) y 2 partes de S-EVOH (F) {proporción de contenido en etileno del 74 mol%, grado de saponificación del componente de acetato de vinilo del 82%, e índice de fusión (190°C, 2160 g) de 4,9 g/10 minutos}. De este modo se obtuvo una mezcla. Con esta mezcla se produjo una película monocapa y después se contaron, del mismo modo que en el Ejemplo 1(2), los agregados de EVOH en la película obtenida. El resultado fue de 0,4 unidades por 100 cm².

Ejemplo 10

- 40 En este caso se utilizaron 9 partes de mezcla madre de PP (d) en lugar de 9 partes de mezcla madre de PP (a) en el Ejemplo 1(2) y también se añadieron por mezcla en seco 2 partes de S-EVOH (F) utilizadas en el Ejemplo 9. De este modo se obtuvo una mezcla. Con esta mezcla se produjo una película monocapa y después se contaron, del mismo modo que en el Ejemplo 1(2), los agregados de EVOH en la película obtenida. No se confirmó la presencia de ningún agregado de EVOH.

Ejemplo Comparativo 6

- 45 En el proceso del Ejemplo 1(2) se añadieron y mezclaron en seco 81 partes de PP, 9 partes de mezcla madre de PP (a), 10 partes de EVOH (B4) que no contenía compuesto polieno conjugado (D) y 5 partes de polvo de ácido sórbico, que es un compuesto polieno conjugado (D). De este modo se obtuvo una mezcla. Con esta mezcla se produjo una película monocapa y después se contaron, del mismo modo que en el Ejemplo 1(2), los agregados de EVOH en la película obtenida. El resultado fue de 100 unidades o más por 100 cm².

50 Ejemplo 11

En el proceso del Ejemplo 1(2) se añadieron y mezclaron en seco 81 partes de PP, 9 partes de mezcla madre de PP (a), 10 partes de EVOH (B4) que no contenía compuesto polieno conjugado (D), y 0,001 partes de polvo de ácido sórbico, que es un compuesto de polieno conjugado (D). De este modo se obtuvo una mezcla. Con esta mezcla se produjo una película monocapa y después se contaron, del mismo modo que en el Ejemplo 1(2), los agregados de EVOH en la película obtenida. El resultado fue de 1,4 unidades por 100 cm².

Ejemplo 12

En primer lugar se produjo una película monocapa y después se contaron, del mismo modo que en el Ejemplo 11, los agregados de EVOH en la película obtenida, excepto que la adición de ácido sórbico se aumentó a 0,01 partes en el Ejemplo 11. El resultado fue de 0,7 unidades por 100 cm².

10 Ejemplo Comparativo 7

En el proceso del Ejemplo 1(2) se mezclaron en seco 81 partes de PP, 9 partes de mezcla madre de PP (d) que contenía compuesto hidrotalcita (E) y 10 partes de EVOH (B4) que no contenía compuesto polieno conjugado (D), para obtener una mezcla. Con esta mezcla se produjo una película monocapa y después se contaron, del mismo modo que en el Ejemplo 1(2), los agregados de EVOH en la película obtenida. El resultado fue de 7,1 unidades por 100 cm².

Ejemplo 13

Las pruebas de producción de películas de coextrusión que incluyen las capas de composición de resina de la presente invención se llevó a cabo utilizando los cuatro siguientes tipos de equipos de producción de película de lámina fundida por coextrusión de 7 capas.

20 Extrusora (1): husillo simple, diámetro de husillo 65 mm, L/D = 22, para poliolefina de capa exterior.
Extrusora (2): husillo simple, diámetro de husillo 40 mm, L/D = 26, para la composición de resina de la presente invención.
Extrusora (3): husillo simple, diámetro de husillo 40 mm, L/D = 22, para resinas adhesivas.
Extrusora (4): husillo simple, diámetro de husillo 40 mm, L/D = 26, para EVOH.

25 La producción de películas por coextrusión se llevó a cabo introduciendo PP en la Extrusora (1), una mezcla de 81 partes de PP, 9 partes de mezcla madre de PP (a) y 10 partes de EVOH (B1), preparada mediante mezcla en seco del mismo modo que en el Ejemplo 1(2), en la Extrusora (2), una resina adhesiva de polipropileno modificada con anhídrido maleico (ADMER QF-500 (nombre comercial), producida por Mitsui Chemical, Inc.) en la Extrusora (3), y EVOH (B4) en la Extrusora (4), respectivamente. La temperatura de extrusión fue de 200 a 240°C en la Extrusora (1), 160 a 220°C en la Extrusora (2), 160 a 230°C en la Extrusora (3), 170 a 210°C en la Extrusora (4), y 220°C en el bloque de alimentación y la boquilla. El objetivo para la composición de película multicapa producida y el espesor fue el siguiente: PP/composición de resina de la presente invención/resina adhesiva/EVOH/resina adhesiva/composición de resina de la presente invención/PP = 30/15/2,5/5/2,5/15/30 μm, un total de 100 μ de espesor formado por cuatro tipos y siete capas.

De acuerdo con la observación del aspecto de la muestra de lámina 2 horas después del inicio de la producción de la película, se concluyó que la película multicapa obtenida no presentaba ningún problema para la aplicación práctica, prácticamente sin ningún aspecto deteriorado atribuible a agregación de EVOH ni marcas de flujo debidas a anomalías de flujo.

40 Ejemplo Comparativo 8

Se produjo una película multicapa del mismo modo que en el Ejemplo 13, excepto que la mezcla utilizada para alimentar la Extrusora (2) en el Ejemplo 13 se sustituyó por la mezcla utilizada en el Ejemplo Comparativo 1 preparada mediante mezcla en seco de 90 partes de PP y 10 partes de EVOH (B4). El aspecto de la película multicapa obtenida mostraba claramente una marca de flujo debida a agregados de EVOH y anomalías de flujo a un nivel inadecuado para la aplicación práctica.

Ejemplo Comparativo 9

Se produjo una película multicapa del mismo modo que en el Ejemplo 13, excepto que la mezcla utilizada para alimentar la Extrusora (2) en el Ejemplo 13 se sustituyó por la mezcla utilizada en el Ejemplo Comparativo 2 preparada mediante mezcla en seco de 81 partes de PP, 9 partes de mezcla madre de PP (a) y 10 partes de EVOH (B4). Aunque el aspecto de la película multicapa obtenida era mejor que el de la película multicapa del Ejemplo Comparativo 8, seguía mostrando algo de marca de flujo debida a agregados de EVOH y anomalías de flujo a un nivel inadecuado para la aplicación práctica.

Ejemplo Comparativo 10

5 Se produjo una película multicapa del mismo modo que en el Ejemplo 13, excepto que la mezcla utilizada para alimentar la Extrusora (2) en el Ejemplo 13 se substituyó por la mezcla utilizada en el Ejemplo Comparativo 3 preparada mediante mezcla en seco de 90 partes de PP y 10 partes de EVOH (B1). El aspecto de la película multicapa obtenida era similar al obtenido en el Ejemplo Comparativo 9, y mostraba algo de marca de flujo debida a agregados de EVOH y anomalías de flujo a un nivel inadecuado para la aplicación práctica.

Ejemplo Comparativo 11

10 Se produjo una película multicapa del mismo modo que en el Ejemplo 13, excepto que la mezcla utilizada para alimentar la Extrusora (2) en el Ejemplo 13 se substituyó por la mezcla utilizada en el Ejemplo Comparativo 7 preparada mediante mezcla en seco de 81 partes de PP, 9 partes de mezcla madre de PP (d) que contenía compuesto de hidrotalsita (E) y 10 partes de EVOH (B4) que no contenía compuestos polieno conjugado (D). El aspecto de la película multicapa obtenida era similar al obtenido en el Ejemplo Comparativo 9, y mostraba algo de marca de flujo debida a agregados de EVOH y anomalías de flujo a un nivel
15 inadecuado para la aplicación práctica.

Ejemplo 14

20 Se produjo una película multicapa del mismo modo que en el Ejemplo 13, excepto que la mezcla utilizada para alimentar la Extrusora (2) en el Ejemplo 13 se substituyó por la mezcla utilizada en el Ejemplo 10 preparada mediante mezcla en seco de 81 partes de PP, 9 partes de mezcla madre de PP (d), 10 partes de EVOH (B1) y 2 partes de S-EVOH (F). El aspecto de la película multicapa obtenida era incluso mejor que el del Ejemplo 13, sin ninguna marca de flujo debida a agregados de EVOH y anomalías de flujo.

Los resultados de cada Ejemplo y Ejemplo Comparativo se resumen en la Tabla 1 y la Tabla 2.

Tabla 1 - Resultados de producción de películas monocapa

	Poliolefina (A)		EVOH (B)		Sal metálica de ácido graso superior (C)		Compuesto de polieno conjugado (D)		Hidrotalcita (E)	S-EVOH (F)	Recuento agregados de EVOH (por 100 cm ²)
	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad ¹⁾	Tipo	Cantidad ¹⁾	Tipo	Cantidad ¹⁾			
EJP. 1	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B1) 10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ácido sórbico	0,001			0,8
EJP. 2	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B2) 10	0,1	Estearato de calcio	0,005	β-mirceno	0,005			0,8
EJP. 3	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B3) 10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ácido sórbico	0,001			3,0
EJP. 4	PP+TiO ₂ 0,3 phr	70	EVOH(B6) 30	0,1	Estearato de calcio	0,00096	ácido sórbico	0,00096			1,9
EJP.5	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B7) 10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ácido sórbico	0,001			1,0
EJP. 6	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B1) 10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ácido sórbico	0,001			0,7
EJP. 7	PP (natural)	90	EVOH(B1) 10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ácido sórbico	0,001			0,4
EJP.8	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B1) 10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ácido sórbico	0,001	0,1		0,5
EJP. 9	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B1) 10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ácido sórbico	0,001		2	0,4
EJP. 10	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B1) 10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ácido sórbico	0,001	0,1	2	0
EJP. 11	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B4) 10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ácido sórbico	0,001			1,4 ²⁾
EJP. 12	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B4) 10	0,1	Estearato de calcio	0,01	ácido sórbico	0,01			0,7 ²⁾
EJP. COMP 1	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B4) 10	-	-	-	-	-			>100
EJP. COMP 2	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B4) 10	0,1	Estearato de calcio	-	-	-			12
EJP. COMP 3	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B1) 10	-	-	0,001	ácido sórbico	0,001			20
EJP. COMP 4	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B5) 10	0,1	Estearato de calcio	0,001	ácido sórbico	0,001			35

	Poliiolefina (A)		EVOH (B)		Sal metálica de ácido graso superior (C)		Compuesto de polieno conjugado (D)		Hidrotalcita (E)	S-EVOH (F)	Recuento agregados de EVOH (por 100 cm ²)
	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad ¹⁾	Tipo	Cantidad ¹⁾			
EJP. COMP 5	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B1) 10		Estearato de calcio	20	ácido sórbico	0,001			- ³⁾
EJP. COMP 6	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B4) 10		Estearato de calcio	0,1	ácido sórbico	5			>100
EJP. COMP 7	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B4) 10		Estearato de calcio	0,1	-	-	0,1		7,1

Hidrotalcita: Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O

1) Partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B).
 2) El ácido sórbico se mezcla en seco a continuación.
 3) La producción de películas fue imposible debido a formación de espuma.

Tabla 2

Tabla 2 - Resultados de producción de películas monocapa

	Poliolefina (A)		EVOH (B)		Sal metálica de ác. graso superior (C)		Compuesto polieno conjugado (D)		Hidrotalcita (E)		S-EVOH (F)		Aspecto de superficie de película ²⁾
	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad	Tipo	Cantidad ¹⁾	Tipo	Cantidad ¹⁾	Tipo	Cantidad ¹⁾	Tipo	Cantidad ¹⁾	
EJP. 13	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B1)	10	Estearato de calcio	0,1	ácido sórbico	0,001					B
EJP. 14	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B1)	10	Estearato de calcio	0,1	ácido sórbico	0,001		0,1		2	A
EJP. COMP. 8	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B4)	10	-	-	-	-					D
EJP. COMP. 9	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B4)	10	Estearato de calcio	0,1	-	-					C
EJP. COMP. 10	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B1)	10	-	-	ácido sórbico	0,001					C
EJP. COMP. 11	PP+TiO ₂ 0,3 phr	90	EVOH(B4)	10	Estearato de calcio	0,1	-	-		0,1			C

Hidrotalcita: Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O

1) Partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B); 2) A: No se detectó ninguna marca de flujo; B: Casi ninguna marca de flujo detectada, por lo tanto prácticamente aceptable; C: Algunas marcas de flujo detectadas, por lo tanto prácticamente problemático; D: Marcas de flujo evidentes, por lo tanto prácticamente problemático.

La presente invención se refiere a una composición de resina en la que una sal metálica de ácido graso superior (C) de 8 a 22 átomos de carbono y un compuesto polieno conjugado (D) con un punto de ebullición de 20°C o más están mezclados con una poliolefina (A) y un EVOH (B), oscilando la relación másica (A:B) entre la poliolefina (A) y el EVOH (B) entre 60:40 y 99,9:0,1, oscilando la cantidad de las sales metálicas de ácido graso superior (C) entre 0,0001 y 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el EVOH (B), y oscilando la cantidad del compuesto polieno conjugado (D) entre 0,000001 y 1 parte en masa por 100 partes en masa del EVOH (B). Mediante el uso de esta composición se puede evitar un mal aspecto (marca de flujo) causado por la agregación de EVOH y anomalías de flujo atribuibles a la agregación, y se pueden obtener artículos moldeados con un aspecto excelente.

10

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina que comprende
- 5 una poliolefina (A) seleccionada de entre el grupo consistente en polietileno, copolímeros basados en etileno preparados por copolimerización de etileno y α -olefinas o ésteres acrílicos, polipropileno, copolímeros basados en propileno preparados por copolimerización de propileno y α -olefinas, polipropilenos modificados mezclados con polímeros basados en caucho, poli(1-buteno), poli(4-metil-1-penteno), poliolefinas modificadas preparadas sometiendo a reacción las poliolefinas citadas con anhídrido maleico, y resinas ionoméricas;
- 10 un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) con un contenido en etileno del 20 al 65 mol% y un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 96% o más;
- una sal metálica de ácido graso superior (C) de 8 a 22 átomos de carbono; y
- un compuesto polieno conjugado (D) con un punto de ebullición de 20°C o más;
- 15 oscilando la relación másica (A:B) entre la poliolefina (A) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) entre 60:40 y 99,9:0,1,
- oscilando la cantidad de las sales metálicas de ácido graso superior (C) entre 0,0001 y 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B), y
- 20 oscilando la cantidad del compuesto polieno conjugado (D) entre 0,000001 y 1 parte en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B).
2. Composición de resina según la reivindicación 1, caracterizada porque adicionalmente comprende un compuesto hidrotalcita (E) en una cantidad que oscila entre 0,0001 y 10 partes en masa por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) con un contenido en etileno del 20 al 65 mol% y un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 96% o más.
- 25
3. Composición de resina según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizada porque adicionalmente comprende 0,3 partes en masa o más de un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (F) con un contenido en etileno del 68 al 98 mol% y un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 20% o más, por 100 partes en masa del total de la poliolefina (A) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (B) con un contenido en etileno del 20 al 65 mol% y un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 96% o más.
- 30
4. Estructura multicapa que incluye al menos dos capas consistentes en una capa producida con la composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y una capa producida con un copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado con un contenido en etileno del 20 al 65 mol% y un grado de saponificación de unidades de acetato de vinilo del 96% o más.
- 35