

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 648**

51 Int. Cl.:

C08L 29/04 (2006.01)
C08K 5/07 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
B29C 51/10 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2013 PCT/JP2013/066277**
87 Fecha y número de publicación internacional: **19.12.2013 WO2013187454**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2013 E 13804755 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2862898**

54 Título: **Composición de resina de etileno-alcohol vinílico, estructura multi-capa, lámina multi-capa, recipiente y material de envasado**

30 Prioridad:

13.06.2012 JP 2012134308

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NAKAZAWA SHOGO y
KAWAI HIROSHI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 613 648 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina de etileno-alcohol vinílico, estructura multi-capa, lámina multi-capa, recipiente y material de envasado

5 La presente invención se refiere a una composición de resina que contiene un copolímero de etileno-alcohol vinílico, una poli(resina de amida), una sal metálica de ácido carboxílico y un aldehído insaturado, una estructura multi-capa y una lámina multi-capa que incluye la composición de resina, así como un recipiente y un material de envasado que incluye la lámina multi-capa.

10 Los copolímeros de etileno-alcohol vinílico (en lo sucesivo, se pueden abreviar como "EVOH(s)") son materiales poliméricos útiles que son superiores en cuanto a propiedades de barrera frente a diversos tipos de gases tales como oxígeno, resistencia a aceite, propiedades antiestáticas y resistencia mecánica; por tanto, EVOH se ha moldeado para dar lugar a películas, láminas, recipientes y materiales de envasado, y se usa ampliamente como diversos tipos de materiales de envasado. En particular, se sabe que los laminados que incluyen una capa de EVOH y otra capa de resina termoplástica son útiles como materiales de envasado para esterilización de alimentos por ebullición o retorta.

15 No obstante, cuando se someten los laminados a procesamiento de retorta o ebullición generalmente usando agua caliente, el agua penetra en la capa de EVOH durante el procesamiento, lo que conduce al deterioro de las propiedades mecánicas de la capa de EVOH. Como método mejorado, se ha empleado convencionalmente la mezcla de EVOH con una poli(resina de amida) (en lo sucesivo, se puede abreviar como "PA") que tiene una resistencia superior al agua caliente (en lo sucesivo, la idoneidad para dichos procesos de retorta o ebullición también se puede denominar como "resistencia de retorta"), y en estos días, como método para mejorar de forma adicional la resistencia de retorta, se han desarrollado los siguientes métodos: un método que implica laminar una capa formada por una composición de resina que tiene una proporción en masa de EVOH/PA de 55/45 o más y de 97/3 o menos como capa más externa, y una capa formada por una resina termoplástica que tiene baja permeabilidad a la humedad como capa interna (véase el documento JPH 10 80981 A); un método que implica la incorporación de un compuesto metálico y/o un compuesto de ácido bórico en una capa intermedia formada a partir de una composición que contiene EVOH y PA (véase el documento JPH 04 131237 A); y un método que implica la formación de una capa intermedia a partir de una composición que contiene dos tipos de EVOHs y PA (véase el documento JPH 06 23924 A).

30 No obstante, en las composiciones de resina que contienen EVOH y PA, una reacción de reticulación puede transcurrir entre un grupo hidroxilo o un grupo carboxilo terminal del EVOH y un grupo amida, un grupo amino terminal o un grupo carboxilo terminal del PA, lo que conduce a una no uniformidad de la viscosidad de resina, y tiene como resultado de este modo la generación de depósitos quemados dentro del extrusor, y el husillo y la boquilla que son considerables durante el moldeo en masa fundida durante un largo período de tiempo.

35 Dichos depósitos quemados generados dentro del extrusor, el husillo y la boquilla pueden permanecer en el interior de los mismos durante un determinado período de tiempo y posteriormente pueden contaminar los artículos moldeados en una operación continua durante un período de tiempo largo. De este modo, los depósitos quemados que contaminan los artículos moldeados no solo deterioran el aspecto, sino que también provocan la formación de defectos, lo cual tiene como resultado el deterioro de diversas propiedades mecánicas. Típicamente, con el fin de evitar que los depósitos quemados contaminen los artículos moldeados, es necesario interrumpir periódicamente la operación y llevar a cabo el desmontaje para limpieza de la tubería del equipo de extrusión. No obstante, un aumento de la frecuencia de este procedimiento conduce no solo a un aumento de los costes de producción, sino también al consumo de materiales necesarios para la interrupción y el re-arranque así como también a la pérdida de tiempo de producción; por tanto, se desean mejoras desde el punto de vista tanto de recursos como de costes.

45 Aunque las tecnologías divulgadas en los documentos anteriormente mencionados logran una mejora de la resistencia de retorta, las tecnologías son insuficientes en términos de inhibición de la generación de depósitos quemados dentro de la máquina de moldeo en la operación durante un largo período de tiempo.

50 Además, se conoce un método de producción de EVOH en el que coexiste crotonaldehído en una etapa de polimerización de etileno y acetato de vinilo (véase el documento JP 2007/031725 A). Cuando coexiste crotonaldehído en la etapa de polimerización que se ha descrito anteriormente, la adhesión de incrustaciones en el interior del reactor de polimerización se puede evitar, y como resultado de ello, se pueden reducir, según se informa, los ojos de pez de las películas de EVOH que proceden de las incrustaciones desligadas y contaminadas en el polímero.

55 No obstante, en el método de producción divulgado en el documento anteriormente mencionado, se consume el crotonaldehído añadido en la etapa de polimerización y la etapa de saponificación posterior, y se lava de forma adicional con agua en una etapa de lavado; por tanto, el crotonaldehído apenas permanece en la composición de resina que contiene EVOH que se obtiene de forma final. Por tanto, se piensa que la composición de resina que contiene EVOH resultante falla a la hora de lograr el efecto de reducción de los ojos de pez en las películas de EVOH descritas con anterioridad.

Como se describe anteriormente, tanto la mejora de la resistencia de retorta de la composición de resina como la exclusión del aspecto desfavorable debido a los depósitos quemados formados en la operación durante un largo período de tiempo están basados, de forma difícil, en tecnologías convencionales.

5 El documento JPH 06 345919 y el documento JPH 06 345920 A divulgan composiciones de resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo y laminados de coextrusión que tienen una capa formada a partir de los mismos.

El documento JPH 08 253649 A describe una composición de resina, una película y una producción de la película.

Documento de Patente 1: documento JPH 10 80981 A.

Documento de Patente 2: documento JPH 04 131237 A.

Documento de Patente 3: documento JPH 06 23924 A.

10 Documento de Patente 4: documento JPH 2007/031725 A.

La presente invención se llevó a cabo a la vista de las circunstancias anteriores, y un objetivo de la invención es proporcionar una composición de resina que sea superior tanto en resistencia de retorta como en capacidad para inhibir la generación de depósitos quemados en la operación durante un largo período de tiempo.

15 De acuerdo con un aspecto de la invención realizada para solucionar los problemas anteriormente mencionados, una composición de resina comprende:

(A) un copolímero de etileno-alcohol vinílico (en lo sucesivo, también se puede denominar como "(A) EVOH" o "EVOH (A)") que tiene un contenido de etileno de un 20 % en moles o más y un 60 % en moles o menos; (B) una poli(resina de amina) (en lo sucesivo, también se puede denominar como "(B) PA" o "PA (B)"); (C) una sal metálica de ácido carboxílico; y (D) un aldehído insaturado,

20 una proporción en masa (A/B) de copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) con respecto a la poli(resina de amida) (B) que es de 60/40 o más y de 85/5 o menos,

un contenido de sal metálica de ácido carboxílico (C) con respecto a un contenido de resina en términos de un elemento metálico equivalente que es de 1 ppm o más y 500 ppm o menos, y

25 un contenido del aldehído insaturado (D) con respecto al contenido de resina que es de 0,05 ppm o más y 50 ppm o menos.

Debido al contenido de los componentes (A) a (D), y a la obtención de la proporción del copolímero (A) de etileno-alcohol vinílico con respecto a la poli(resina de amida) (B), el contenido de la sal metálica de ácido carboxílico (C), así como también el contenido del aldehído insaturado (D) que se encuentran cada uno dentro del intervalo especificado, la composición de resina de acuerdo con el aspecto de la presente invención es superior tanto en la resistencia de retorta como en la capacidad para inhibir la generación de depósitos quemados en una operación durante un largo período de tiempo. Aunque los motivos para la obtención de los efectos anteriormente mencionados por parte de la composición de resina no están necesariamente claros, se puede presumir, por ejemplo, que cuando el copolímero (A) de etileno-alcohol vinílico, la poli(resina de amida) (B) que mejora la resistencia en agua caliente, la sal metálica de ácido carboxílico (C) que inhibe la generación de geles y burbujas (suciedad bajo la pintura) en una operación durante un largo período de tiempo, y el aldehído insaturado (D) que inhibe la generación de depósitos quemados en el interior de una máquina de moldeo en una operación durante un período de tiempo largo, están presentes cada uno en la cantidad especificada, los efectos ejercidos por la presencia de cada componente se pueden exhibir de forma sinérgica y, por consiguiente, la generación de depósitos quemados en el interior de la máquina de moldeo en una operación durante un largo período de tiempo se puede inhibir de forma eficaz, al tiempo que se mantiene y/o se mejora la resistencia de retorta, de modo que se permite una ampliación del período de tiempo para la operación continua para la producción.

El contenido de la sal metálica de ácido carboxílico (C) con respecto al contenido de resina en términos de un equivalente de elemento metálico es preferentemente de 5 ppm o más.

45 De acuerdo con la composición de resina, cuando el contenido de la sal metálica de ácido carboxílico (C) se encuentra dentro del intervalo especificado, la generación de geles y burbujas en una operación durante un largo período de tiempo se puede inhibir de forma adicional, y por consiguiente se puede inhibir de forma adicional la generación de depósitos quemados en una operación durante un largo período de tiempo, de manera que se permite una mejora adicional de la resistencia de retorta.

50 Preferentemente, un elemento metálico de la sal metálica de ácido carboxílico (C) es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en magnesio, calcio y cinc.

Cuando la sal metálica de ácido carboxílico (C) es una sal metálica de ácido carboxílico del elemento metálico especificado, la generación de geles y burbujas en una operación durante un largo período de tiempo se puede

inhibir de forma adicional, y como resultado de ello, se permiten una inhibición adicional de la generación de depósitos quemados y la mejora adicional de la resistencia de retorta.

5 El aldehído insaturado (D) es preferentemente un aldehído alifático insaturado, y más preferentemente al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en crotonaldehído, 2,4-hexadienal y 2,4,6-octatrienal. De acuerdo con la composición de resina, cuando se usa el aldehído especificado como el aldehído insaturado (D), la resistencia de retorta y la capacidad para inhibir la generación de depósitos quemados descritas anteriormente se pueden mejorar de forma adicional.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, una estructura multi-capa incluye:

10 una capa de barrera formada a partir de la composición de resina de acuerdo con el aspecto de la presente invención; y

una capa de resina termoplástica laminada sobre al menos una cara de la capa de barrera.

Además, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, una lámina multi-capa incluye la estructura multicapa de acuerdo con otro aspecto de la presente invención.

15 Debido a la inclusión de la capa de barrera formada a partir de la composición de resina que exhibe las características anteriormente mencionadas y la capa de resina termoplástica, la estructura multicapa y la lámina multi-capa exhiben características superiores de aspecto, resistencia de retorta y procesado.

De acuerdo con la lámina multi-capa, la capa de barrera y la capa de resina termoplástica se laminan preferentemente usando un proceso de moldeo por coextrusión.

20 Cuando los dos tipos de capas se laminan usando el proceso de moldeo por coextrusión, la lámina multi-capa se puede producir de forma sencilla y fiable, y como resultado de ello, se permite la obtención eficaz de las características de aspecto, resistencia de retorta y las características de procesado superiores.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se obtiene un recipiente a través de moldeo de la lámina multi-capa de acuerdo con otro aspecto de la presente invención usando un proceso de conformación de vacío-presión.

25 Cuando se obtiene el recipiente a través de moldeo de la lámina multi-capa anteriormente mencionada usando un proceso de conformación de vacío-presión, el recipiente se puede producir de forma sencilla y fiable, y por consiguiente exhibe unas características superiores de aspecto y resistencia de retorta.

30 El recipiente es preferentemente para su uso en la esterilización de retorta o esterilización por ebullición. Dado que se usa la composición de resina que exhibe las propiedades anteriormente mencionadas, el recipiente se puede usar de manera apropiada en los usos pretendidos anteriormente mencionados.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se obtiene un material de envasado a través de moldeo de la lámina multi-capa de acuerdo con otro aspecto de la presente invención usando un proceso de termo-estirado.

35 El material de envasado se puede producir de forma sencilla y fiable a través de moldeo de la lámina multi-capa anteriormente mencionada usando el proceso de termo-estirado, y por consiguiente el material de envasado formado a partir de la lámina multi-capa exhibe características de aspecto superiores, y adicionalmente exhibe probabilidad nula de irregularidad en el dibujo.

40 Como se ha explicado anteriormente, dado que la composición de resina de acuerdo con el aspecto de la presente invención puede inhibir eficazmente la generación de depósitos quemados en el interior de la máquina de moldeo en una operación durante un largo período de tiempo, se puede producir un artículo moldeado que exhibe características superiores de aspecto, resistencia de retorta y resistencia mecánica. La estructura multicapa y la lámina multi-capa de acuerdo con los aspectos de la presente invención exhiben características de aspecto, resistencia de retorta y características de procesado superiores. El recipiente de acuerdo con el aspecto de la presente invención exhibe características superiores de aspecto y resistencia de retorta. El material de envasado de acuerdo con el aspecto de la presente invención exhibe características de aspecto superiores y probabilidad nula de irregularidad en el dibujo. Por tanto, la composición de resina, la estructura multicapa, la lámina multi-capa, el recipiente y el material de envasado son apropiados para los diversos tipos de materiales de envasado para esterilización por ebullición o esterilización por retorta.

50 A continuación, se explican las realizaciones preferidas para llevar a cabo la presente invención, pero la presente invención no se limita a las mismas. Además, a menos que se especifique particularmente lo contrario, los materiales ilustrados se pueden usar bien solos, o se pueden usar dos o más tipos de ellos en combinación.

Composición de Resina

Una composición de resina de acuerdo con una realización de la presente invención contiene (A) EVOH, (B) PA, (C)

una sal metálica de ácido carboxílico y (D) un aldehído insaturado,

siendo la proporción en masa (A/B) de EVOH (A) con respecto a PA (B) de 60/40 o más o 95/5 o menos,

siendo el contenido de sal metálica de ácido carboxílico (C) con respecto al contenido de resina en términos de un equivalente de elemento metálico de 1 ppm o más y 500 ppm o menos, y

- 5 siendo el contenido de aldehído insaturado (D) con respecto al contenido total de resina de 0,05 ppm o más y 50 ppm o menos.

Debe apreciarse que el "contenido de resina" significa los componentes de resina totales incluyendo el EVOH (A) y el PA (B) así como también otras resinas que puedan estar presentes como componente opcional descritas a continuación.

- 10 La composición de resina puede contener un componente opcional tal como un compuesto de boro, un compuesto de polieno conjugado y un compuesto de fósforo, dentro de un intervalo que no conduce a impedir los efectos de la presente invención. A continuación, se explica cada componente.

(A) EVOH

- 15 El EVOH (A) es un copolímero de etileno-alcohol vinílico obtenido por medio de saponificación de un copolímero de etileno-éster vinílico.

- 20 El contenido de etileno del EVOH (A) es de un 20 % en moles o más y un 60 % en moles o menos, preferentemente un 20 % en moles o más y un 50 % en moles o menos, más preferentemente un 24 % en moles o más y un 45 % en moles o menos, todavía más preferentemente un 27 % en moles o más y un 42 % en moles o menos, y de forma particularmente preferida un 27 % en moles o más y un 38 % en moles o menos. Cuando el contenido de etileno es menor que el límite inferior, es probable que tenga lugar la formación de gel de la composición de resina debido a la menor estabilidad térmica del moldeo en masa fundida, y de este modo es probable que aparezcan defectos tales como estrías y ojos de pez. En particular, cuando se lleva a cabo la operación durante un largo período de tiempo bajo condiciones que implican una temperatura elevada o una velocidad más elevada que en condiciones propias de extrusión en masa fundida general, la formación de gel de la composición de resina se vuelve notable. Por otra parte, cuando el contenido de etileno es mayor que el límite superior, las propiedades de barrera de la composición de resina pueden verse deterioradas, y no es posible mantener las características inherentes de EVOH.

- 25 El límite inferior del grado de saponificación de una unidad de éster vinílico en el EVOH (A) es preferentemente de un 85 % en moles, más preferentemente un 90 % en moles, aún más preferentemente un 95 % en moles, de forma particularmente preferida un 98 % en moles, y de forma más particularmente preferida un 99 % en moles. Cuando el grado de saponificación es menor que el límite inferior, la estabilidad térmica de la composición de resina puede ser insuficiente.

Un éster vinílico típico usado para producir el EVOH (A) se ejemplifica por medio de acetato de vinilo; no obstante, además de ello, se puede usar otro éster vinílico de ácido graso tal como propionato de vinilo y pivalato de vinilo.

- 35 El EVOH (A) se puede producir por medio de polimerización de etileno y éster vinílico; no obstante, además de ello, se puede usar de forma adicional un compuesto de vinilsilano como componente copolimérico. El contenido en porcentaje de una unidad procedente del compuesto de vinilsilano en el EVOH (A) con respecto a las unidades estructurales totales que constituyen el EVOH (A) es típicamente de un 0,0002 % en moles a un 0,2 % en moles.

Los ejemplos de compuesto de vinilsilano incluyen viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltri(β-metoxietoxi)silano y γ-metacriloxipropilmetoxisilano. De éstos, se prefieren viniltrimetoxisilano y viniltriethoxisilano.

- 40 Además, en la producción del EVOH (A), se pueden usar otro(s) monómero(s) excepto para etileno, ésteres vinílicos y compuestos de vinilsilano como componente copolimérico, dentro de un intervalo que no conduce a impedir los efectos de la presente invención.

Los ejemplos de otros monómero incluyen:

hidrocarburos insaturados tales como propileno y butileno;

- 45 ácidos carboxílicos insaturados o sus ésteres tales como ácido (met)acrílico, (met)acrilato de metilo y (met)acrilato de etilo; y

vinilpirrolidonas tales como N-vinilpirrolidona.

(B) PA

- 50 La PA (B) es una resina que incluye un enlace amida. La PA (B) se obtiene a través de polimerización con apertura de anillo de una lactama que tiene un anillo de 3 o más miembros; policondensación de un ω-amino ácido

polimerizable; y policondensación de un ácido dibásico y una diamina. Los ejemplos de la PA (B) incluyen policaproamida (nailon 6), ácido poli- ω -aminoheptanoico (nailon 7), ácido poli- ω -aminononanoico (nailon 9), poliundecanoamida (nailon 11), polilaurilactama (nailon 12), polietilendiamina adipamida (nailon 26), politetrametilen adipamida (nailon 46), polihexametilen adipamida (nailon 66), polihexametilen sebacamida (nailon 610), polihexametilen dodecamida (nailon 612), polioctametilen adipamida (nailon 86), polidecametilen adipamida (nailon 106), copolímeros de caprolactama/laurilactama (nailon 6/12), copolímeros de caprolactama/ácido ω -aminononanoico (nailon 6/9), copolímeros de caprolactama/adipato de hexametilendiamonio (nailon 6/66), copolímeros de laurilactama/hexametilendiamonio (nailon 12/66), copolímeros de adipato de hexametilendiamonio/sebacato de hexametilendiamonio (nailon 66/610), copolímeros de adipato de etilen diamonio/adipato de hexametilendiamonio (nailon 26/66), copolímeros de caprolactama/adipato de hexametilendiamonio/sebacato de hexametilendiamonio (nailon 6/66/610), polihexametilen isoftalamida (nailon 6l), polihexametilen tereftalamida (nailon 6T) y copolímeros de hexametilen isoftalamida/tereftalamida (nailon 6l/6T).

Además, en la PA (B), se puede usar una diamina alifática sustituida tal como 2,2,4- y 2,4,4,-trimetilhexametilendiaminas, o una amina aromática tal como metilbencilamina y meta-xililendiamina como diamina, o se puede preparar una modificación de la poli(resina de amida) con lo mismo. Además, se puede usar un ácido carboxílico alifático sustituido tal como ácidos 2,2,4- y 2,4,4-trimetiladipicos, un ácido dicarboxílico alicíclico tal como ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, un ácido dicarboxílico aromático tal como ácido ftálico, ácido xililendicarboxílico, ácido tereftálico con sustitución de alquilo o ácido isoftálico con sustitución de alquilo y ácido naftalendicarboxílico, como ácido dicarboxílico, o se puede preparar una modificación de la poli(resina de amida) con la misma.

Estas PAs (B) se pueden usar solas o en forma de mezcla de dos o más de sus tipos. De estas PAs (B), se prefiere policaproamida (nailon 6). Además, también se prefieren copolímeros de caprolactama/laurilactama (nailon 6/12). En este caso, la proporción de la unidad de nailon 6 y la unidad de nailon 12 no está particularmente limitada, pero el contenido en porcentaje de la unidad 12 es preferentemente de un 5 % en masa a un 60 % en masa, y más preferentemente de un 5 % en masa a un 50 % en masa.

En la medida en que se hace referencia a la proporción del EVOH (A) y la PA (B) en la composición de resina, el límite inferior de la proporción en masa del EVOH (A) con respecto a la PA (B) es de 60/40, preferentemente 65/35, más preferentemente 70/30, y de forma particularmente preferida 75/25. Además, el límite superior de la proporción en masa es de 95/5, preferentemente 90/10, y más preferentemente 85/15. Cuando la proporción en masa es menor que el límite inferior, es probable que las características tales como las propiedades de barrera frente a diversos tipos de gases y la resistencia al aceite exhibidas cada una de forma inherente por el EVOH (A) se vean deterioradas. Por el contrario, cuando la proporción en masa es mayor que el límite superior, la resistencia de retorta de la composición de resina puede verse deteriorada.

La masa total de EVOH (A) y PA (B) con respecto al contenido de resina en la composición de resina es preferentemente de un 80 % en masa o más, más preferentemente de un 90 % en masa o más, aún más preferentemente de un 95 % en masa o más, y de forma particularmente preferida de un 100 % en masa.

(C) Sal Metálica de Ácido Carboxílico

La composición de resina contiene una sal metálica de ácido carboxílico (C). Debido a la presencia de la sal metálica de ácido carboxílico (C), la composición de resina puede inhibir la generación de geles y burbujas en una operación durante un largo período de tiempo.

Aunque el elemento metálico de la sal metálica de ácido carboxílico (C) no esté particularmente limitado, se prefieren los elementos metálicos que proporcionen una sal metálica divalente, tal como magnesio, calcio, bario, berilio, cinc y cobre, a la luz del efecto de inhibición de los geles y burbujas (suciedad bajo la pintura); entre estos, se prefieren más magnesio, calcio y cinc.

El anión de la sal metálica de ácido carboxílico (C) no está particularmente limitado con tal de que sea un anión de ácido carboxílico, y sus ejemplos incluyen aniones procedentes de un ácido carboxílico tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decano, ácido undecano, ácido dodecanoico, ácido estearico, ácido dimetilditiocarbámico, ácido palmítico, ácido 2-etilhexanoico, ácido neodecanoico, ácido linoleico, ácido tálico, ácido oleico, ácido cáprico y ácido naftenoico. De estos, se prefiere más un anión de ácido acético.

El límite inferior del contenido de sal metálica de ácido carboxílico (C) en términos de un equivalente de elemento metálico con respecto al contenido de resina es 1 ppm, preferentemente 3 ppm, más preferentemente 5 ppm, y aún más preferentemente 10 ppm. El límite superior del contenido de sal metálica de ácido carboxílico (C) en términos de un equivalente de elemento metálico con respecto al contenido de resina es de 500 ppm, preferentemente 350 ppm, más preferentemente 200 ppm, y aún más preferentemente 150 ppm. Cuando el contenido es menor que el límite inferior, la composición de resina puede exhibir de manera insuficiente el efecto de inhibición de los geles y burbujas en una operación durante un largo período de tiempo. Cuando el contenido es mayor que el límite superior, el coloreado de la composición de resina puede resultar notable, y el deterioro a través de reacciones de degradación puede acelerarse, lo cual conduce a fallo para obtener un EVOH que tenga una viscosidad en masa

fundida adecuada; como resultado de ello, las características de aspecto de los artículos moldeados obtenidos pueden verse deterioradas, y puede resultar difícil obtener los artículos moldeados deseados. El contenido de la sal metálica de ácido carboxílico (C) en la composición de resina a la que se hace referencia en la presente memoria significa una proporción con respecto al contenido de resina en la composición de resina, es decir, una proporción en masa en términos de un equivalente de elemento metálico con respecto a la masa total del componente de resina, y más específicamente, la proporción con respecto al contenido de resina en una composición de resina seca. En la composición de resina, la sal metálica de ácido carboxílico (C) se puede usar sola, o en combinación de dos o más de sus tipos.

(D) Aldehído Insaturado

10 La composición de resina contiene un aldehído insaturado (D). El aldehído insaturado (D) es un aldehído que tiene un doble enlace carbono-carbono o un triple enlace carbono-carbono en su molécula. Debido a la presencia del aldehído insaturado (D), la composición de resina puede inhibir la generación de depósitos quemados dentro de la máquina de moldeo en una operación durante un largo período de tiempo.

15 Los ejemplos de aldehído insaturado (D) incluyen aldehídos alifáticos insaturados que tienen enlace doble carbono-carbono en su molécula tal como acrilaldehído (acroleína), crotonaldehído, metacrilaldehído, 2-metil-2-butenal, 2-butenal, 2-hexenal, 2,6-nonadienal, 2,4-hexadienal, 2,4,6-octatrienal, 2-hexenal y 5-metil-2-hexenal; aldehídos alifáticos insaturados que tienen un enlace triple carbono-carbono tales como propionaldehído, 2-butin-1-al y 2-pentil-1-al; y aldehídos aromáticos insaturados tales como bencilaldehído y fenetilaldehído. De estos, se prefieren los aldehídos alifáticos insaturados, los aldehídos alifáticos insaturados lineales o ramificados que tienen un doble enlace carbono-carbono son más preferidos, y aún más preferible al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en crotonaldehído, 2,4-hexadienal y 2,4,6-octatrienal. De estos, crotonaldehído que tiene un punto de ebullición de 100 °C y solubilidad elevada en agua es particularmente preferido por su facilidad de eliminación del exceso, o suministro de escasez según se requiera en una etapa de lavado y/o una etapa de secado, por ejemplo, de un proceso de producción del EVOH (A). El aldehído insaturado (D) tiene preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono, más preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono, y más preferentemente 4, 6 u 8 átomos de carbono, incluyendo el átomo de carbono en el resto de aldehído.

20 El límite inferior del contenido del aldehído insaturado (D) con respecto al contenido de resina es de 0,05 ppm, preferentemente 0,1 ppm, y más preferentemente 0,15 ppm. Además, el límite superior del contenido de aldehído insaturado (D) con respecto al contenido de resina es de 50 ppm, preferentemente de 30 ppm, y más preferentemente 20 ppm. Cuando el contenido es menor que el límite inferior, la inhibición de la generación de depósitos quemados dentro de la máquina de moldeo puede resultar insuficiente. Cuando el contenido es mayor que el límite superior, en el moldeo en masa fundida, la composición de resina puede reticularse debido al aldehído insaturado (D), lo cual conduce a la generación de geles y burbujas (suciedad bajo la pintura), y es probable que aparezca coloreado. El contenido de aldehído insaturado (D) en la composición de resina, tal y como se hace referencia en la presente memoria, significa una proporción con respecto al contenido de resina en la composición de resina, es decir, una proporción en masa con respecto a la masa total del contenido de resina, y más específicamente, la proporción del aldehído insaturado (D) con respecto al contenido de resina en una composición de resina seca.

Componentes Opcionales

40 Compuesto de Boro

La composición de resina puede además contener un compuesto de boro. Cuando la composición de resina además contiene el compuesto de boro, es menos probable que ocurra la formación de gel en el moldeo en masa fundida, y se puede evitar una fluctuación del par de la máquina de moldeo por extrusión, lo cual tiene como resultado una mejora de las características de aspecto de los artículos moldeados obtenidos.

45 Los ejemplos de compuestos de boro incluyen:

ácidos bóricos tales como ácido ortobórico, ácido metabórico y ácido tetrabórico;

ésteres de ácido bórico tales como borato de trietilo y borato de trimetilo;

sales de ácido bórico tales como sales metálicas alcalinas o sales metálicas alcalino térreas de los ácidos bóricos anteriormente mencionados, y bórax; e

50 hidruros de boro.

De estos, se prefieren los ácidos bóricos, y se prefiere más el ácido ortobórico.

El contenido del compuesto de boro en la composición de resina es preferentemente de 100 ppm o más y de 5.000 ppm o menos, más preferentemente de 100 ppm o más y 4.000 ppm o menos, y aún más preferentemente de 150 ppm o más y 3.000 ppm o menos. Cuando el contenido del compuesto de boro se encuentra dentro del intervalo

anterior, se puede evitar de forma eficaz una fluctuación del par de la máquina de moldeo por extrusión en la fusión térmica del proceso de producción. Cuando el contenido del compuesto de boro es menor que el límite inferior, los efectos pueden resultar insuficientes, mientras que cuando el contenido del compuesto de boro es mayor que el límite superior, las características de aspecto pueden resultar insuficientes ya que es probable que tenga lugar la formación de gel de la composición de resina.

Compuesto de Polieno Conjugado

La composición de resina puede además contener un compuesto de polieno conjugado. Cuando la composición de resina además contiene el compuesto de polieno conjugado, la degradación oxidativa en el moldeo en masa fundida se puede inhibir, y de este modo se puede inhibir de forma adicional el coloreado y la generación de defectos tales como ojos de pez, de modo que se pueden obtener artículos moldeados, tales como recipientes, que son superiores en cuanto a características de aspecto, y también se puede mejorar la operabilidad de larga duración.

El compuesto de polieno conjugado, tal y como se hace referencia, significa un compuesto que tiene un doble enlace conjugado, al que se hace generalmente referencia, es decir, un compuesto que tiene una estructura en la que se conjugan dos o más dobles enlaces carbono-carbono. El compuesto de polieno conjugado puede ser un dieno conjugado que incluye dos dobles enlaces implicados en la conjugación, un trieno conjugado que incluye tres dobles enlaces implicados en la conjugación, o un polieno conjugado que incluye cuatro o más dobles enlaces implicados en la conjugación. Además, el doble enlace conjugado puede estar presente en un número múltiple en una molécula individual sin estar conjugado con otro. Por ejemplo, los compuestos que tienen tres estructuras de trieno conjugadas en la misma molécula, tal como aceite de tung, también se pueden incluir en el compuesto de polieno conjugado.

El compuesto de polieno conjugado preferentemente tiene 7 o menos dobles enlaces conjugados. Cuando la composición de resina contiene un compuesto de polieno conjugado que tiene 8 o más dobles enlaces conjugados, es probable que aparezca coloreado de los artículos moldeados. El compuesto de polieno conjugado tiene preferentemente de 4 a 30 átomos de carbono, y más preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono.

El compuesto de polieno conjugado puede incluir, además del doble enlace conjugado, otro grupo funcional tal como un grupo carboxilo y una de sus sales, un grupo hidroxilo, un grupo éster, un grupo carbonilo, un grupo éter, un grupo amino, un grupo imino, un grupo amida, un grupo ciano, un grupo diazo, un grupo nitro, un grupo de ácido sulfónico y una de sus sales, un grupo de sulfonilo, un grupo sulfóxido, un grupo sulfuro, un grupo tiol, un grupo de ácidos fosfórico y una de sus sales, un grupo fenilo, un átomo de halógeno, un doble enlace y un triple enlace.

Los ejemplos del compuesto de polieno conjugado incluyen:

compuestos de dieno conjugado 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, felandreno, mirceno, farneseno, cembreno, ácido sórbico, ésteres de ácido sórbico, sales de ácido sórbico y ácido abiético;

compuestos de trieno conjugado tales como 1,3,5-hexatrieno, ácido 2,4,6-octatrieno-1-carboxílico, ácido eleosteárico, aceite de tung y colesterciferol; y

compuestos de polieno conjugados tales como ciclooctatetraeno, ácido 2,4,6,8-decatetraeno-1-carboxílico, retinol y ácido retinoico. El compuesto de polieno conjugado se puede usar solo, o se pueden usar dos o más de sus tipos en combinación.

De estos, se prefieren ácido sórbico, ésteres de ácido sórbico, sales de ácido sórbico, mirceno y una mezcla de cualquiera de dos o más de sus tipos, y se prefieren más ácido sórbico, sales de ácido sórbico y una de sus mezclas. Ácido sórbico, la sal de ácido sórbico y sus mezclas exhiben efectos supresores superiores sobre la degradación oxidativa a temperaturas elevadas, y se prefieren también a la luz de las propiedades higiénicas y la disponibilidad, ya que se usan ampliamente desde el punto de vista industrial también como aditivos alimentarios.

El peso molecular del compuesto de polieno conjugado es típicamente de 1.000 o menos, preferentemente de 500 o menos, y más preferentemente de 300 o menos. Cuando el peso molecular del compuesto de polieno conjugado es mayor que 1.000, el estado de dispersión del EVOH (A) puede ser inferior, y de este modo las características de aspecto tras el moldeo en masa fundida pueden resultar desfavorables.

El contenido del compuesto de polieno conjugado es preferentemente de 0,01 ppm o más y 1.000 ppm o menos, más preferentemente de 0,1 ppm o más y 1.000 ppm o menos, aún más preferentemente de 0,5 ppm o más y 800 ppm o menos, y de forma particularmente preferida de 1 ppm o más y 500 ppm o menos. En la composición de resina, cuando el contenido del compuesto de polieno conjugado es menor de 0,1 ppm, el efecto de evitar la

degradación oxidativa en el moldeo en masa fundida no se puede lograr de forma suficiente. Por otra parte, cuando el contenido del compuesto de polieno conjugado es mayor que 1.000 ppm, se puede acelerar la formación de gel de la composición de resina; por tanto, es probable encontrar unas características de aspecto desfavorables de los artículos moldeados.

- 5 La solicitud de patente JPH 09 71620 A divulga que cuando se añade un compuesto de polieno conjugado en una etapa tras la etapa de polimerización, se puede obtener una composición de resina que contiene menos burbujas gelatinosas generadas en el moldeo; no obstante, en la presente invención, dado que se añade también el aldehído insaturado (D) además del compuesto de polieno conjugado, se puede inhibir de forma adicional el coloreado y la generación de defectos tales como ojos de pez, lo cual conduce a una mejora de las características de aspecto de los artículos moldeados, y adicionalmente también se puede obtener una composición de resina que también exhibe una elaborabilidad de larga duración superior.

Compuesto de Fósforo

- 15 La composición de resina puede además contener un compuesto de fósforo. Cuando la composición de resina además contiene el compuesto de fósforo, se pueden inhibir de forma adicional el coloreado y la generación de defectos tales como geles y burbujas, y de este modo se pueden mejorar las características de aspecto.

Los ejemplos del compuesto de fósforo incluyen diversos tipos de ácidos fosfóricos tales como ácido fosfórico y ácido fosforoso, y fosfatos.

- 20 El fosfato puede estar en forma de una sal de fosfato monobásica, una sal de fosfato dibásica y una sal de fosfato tribásica. Además, las especies catiónicas presentes en el fosfato no están particularmente limitadas. Como fosfato, se prefieren sales de metales alcalinos y alcalino térreos, se prefieren más dihidrógeno fosfato de sodio, dihidrógeno fosfato de potasio, hidrógeno fosfato de sodio e hidrógeno fosfato de dipotasio, y se prefieren aún más dihidrógeno fosfato de sodio e hidrógeno fosfato de dipotasio.

- 25 El contenido del compuesto de fósforo es preferentemente de 1 ppm o más a 200 ppm o menos, más preferentemente de 2 ppm o más y 200 ppm o menos, aún más preferentemente 3 ppm o más y 150 ppm o menos, y de forma particularmente preferida de 5 ppm o más y 100 ppm o menos. Cuando el contenido del compuesto de fósforo es menor que el límite inferior, o es mayor que el límite superior, la estabilidad térmica de la composición de resina puede verse deteriorada en el proceso de producción, y de este modo es probable que tenga lugar el coloreado y la generación de geles y burbujas, lo cual puede conducir a características de aspecto insuficientes.

Otros Componentes Opcionales

- 30 La composición de resina puede contener, como otro componente opcional, un ácido carboxílico tal como ácido acético, un antioxidante, un absorbente de UV, un plastificante, un agente antiestático, un lubricante, un colorante, un material de relleno, un estabilizador térmico, otra resina y un compuesto de hidrotalcita. La composición de resina puede contener uno o dos o más tipos de cada uno de estos otros componentes opcionales. El contenido de estos componentes opcionales es típicamente de un 1 % en masa o menos en total.

- 35 Los ejemplos del antioxidante incluyen 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) y 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionato de octadecilo.

Los ejemplos de absorbente de UV incluyen 2-ciano-3,3'-difenilacrilato de etileno, 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 y 2-hidroxi-4-octoxobenzofenona.

- 40 Los ejemplos de plastificante incluyen ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dioctilo, ceras, parafinas líquidas y ésteres de ácido fosfórico.

Los ejemplos de agente antiestático incluyen monoestearato de pentaeritritol, monopalmitato de sorbitán, poliolefinas sulfatadas, poli(óxidos de etileno) y Carbowax (nombre comercial).

Los ejemplos de lubricante incluyen etilen bisesteramida y estearato de butilo.

- 45 Los ejemplos de colorante incluyen negro de carbono, ftalocianina, quinacridona, indolina, pigmentos azo y colcótar.

Los ejemplos de material de relleno incluyen fibras de vidrio, volastonita, silicato de calcio, talco y montmorillonita.

Los ejemplos de estabilizador térmico incluyen compuestos de fenol con impedimento estérico y compuestos de amina con impedimento estérico.

Los ejemplos de otras resinas incluyen poliésteres y poliolefinas.

- 50 Debe apreciarse que con el fin de evitar la generación de geles en la composición de resina, se pueden añadir uno, o dos o más tipos de estabilizadores térmicos tales como el compuesto de hidrotalcita, los compuestos de fenol con

impedimento estérico y los compuestos de amina con impedimento estérico en una cantidad de un 0,01 % en masa a un 1 % en masa.

Método de Producción de la Composición de Resina

5 El método de producción de la composición de resina no está particularmente limitado con tal de que el EVOH (A), la PA (B), la sal metálica de ácido carboxílico (C) y el aldehído insaturado (D) se puedan mezclar de forma homogénea.

En el método de producción del copolímero de etileno-alcohol vinílico se incluye:

(1) copolimerizar etileno con un éster vinílico; y

10 (2) saponificar el copolímero obtenido en la etapa (1), el procedimiento para mezclar homogéneamente el aldehído insaturado (D) en la composición de resina en el contenido especificado con respecto al contenido de resina se puede ejemplificar por medio de:

un procedimiento en el que se añade una cantidad específica del aldehído insaturado (D) en la etapa (1);

un procedimiento en el que se añade una cantidad específica del aldehído insaturado (D) en la etapa (2);

15 un procedimiento en el que se añade una cantidad específica del aldehído insaturado (D) al EVOH obtenido en la etapa (2);

un procedimiento en el que se añade una cantidad específica del aldehído insaturado (D) en la mezcla del EVOH obtenido en la etapa (2) con la poli(resina de amida);

20 un procedimiento en el que la cantidad del aldehído insaturado (D) que se puede formar como productos de degradación de un monómero tal como etileno y un éster vinílico se ajusta regulando los diversos tipos de condiciones tales como la cantidad de monómero, el tipo y la cantidad de iniciador de polimerización, la temperatura de polimerización, y el tiempo de polimerización en la etapa (1);

25 un procedimiento en el que la cantidad de aldehído insaturado (D) que se puede formar a través de degradación de la cadena principal polimérica se ajusta regulando los diversos tipos de condiciones tales como el tipo y la cantidad de álcali añadido, la temperatura de reacción, y el tiempo de reacción en la saponificación del copolímero de etileno-éster vinílico en la etapa (2); y

un procedimiento en el que los procedimientos anteriormente mencionados se emplean en combinación.

30 Debe apreciarse que cuando se emplea el procedimiento en el que se añade una cantidad específica de aldehído insaturado (D) en la etapa (1), o el procedimiento en el que se añade una cantidad específica de aldehído insaturado (D) en la etapa (2), es necesario llevar a cabo la adición en un intervalo que no conduzca a la inhibición de la reacción de polimerización en la etapa (1) o la reacción de saponificación en la etapa (2).

35 De estos procedimientos, a la luz de la facilidad de regulación del contenido de aldehído insaturado (D) en la composición de resina, se prefieren el procedimiento en el que se añade una cantidad específica de aldehído insaturado (D) el EVOH obtenido en la etapa (2), y el procedimiento en el que se añade una cantidad específica de aldehído insaturado (D) en la mezcla del EVOH obtenido en la etapa (2) con la poli(resina de amida), y se prefiere más el procedimiento en el que se añade una cantidad específica de aldehído insaturado (D) al EVOH obtenido en la etapa (2).

El procedimiento de adición de una cantidad específica de aldehído insaturado (D) a EVOH se ejemplifica por medio de:

40 un procedimiento en el que se lleva a cabo la formación de pellas tras la mezcla del aldehído insaturado (D) con el EVOH de antemano para proporcionar pellas;

un procedimiento en el que se impregna una hebra obtenida por medio de deposición de una pasta tras la saponificación del copolímero de etileno-éster vinílico con el aldehído insaturado (D);

un procedimiento en el que se impregna una hebra obtenida por medio de deposición con el aldehído insaturado (D) tras el corte de la hebra;

45 un procedimiento en el que se añade el aldehído insaturado (D) a una solución de trozos redisueltos de una composición de resina seca;

un procedimiento en el que se somete a amasado en estado fundido una mezcla de dos componentes de EVOH y aldehído insaturado (D);

un procedimiento en el que se alimenta un aldehído insaturado (D) para que esté presente en una masa fundida de

EVOH durante la extrusión; y

un procedimiento en el que se produce un lote maestro por medio de mezcla de una concentración elevada del aldehído insaturado (D) con una parte del EVOH y formación de pellas de la mezcla, mezclándose en seco el lote maestro con el EVOH y sometiéndose la mezcla a amasado en estado fundido.

- 5 De éstos, se prefiere el procedimiento en el que se lleva a cabo la formación de pellas tras la mezcla del aldehído insaturado (D) con el EVOH de antemano para proporcionar pellas, a la luz de la posibilidad de una dispersión más homogénea de una ligera cantidad del aldehído insaturado (D) en el EVOH. Específicamente, el aldehído insaturado (D) se añade a una solución preparada por medio de disolución de EVOH en un buen disolvente tal como un disolvente mixto de agua y metanol, y sometiendo a extrusión la solución de mezcla resultante para dar lugar a un
- 10 disolvente pobre a través de una boquilla para permitir la deposición y/o coagulación, seguido de lavado y/o secado del mismo, de modo que se puedan obtener las pellas que incluyen el aldehído insaturado (D) homogéneamente mezclado con EVOH.

- 15 La composición de resina se puede obtener, por ejemplo, por medio de mezcla de la composición de resina que contiene EVOH y aldehído insaturado (D) con PA y la sal metálica de ácido carboxílico, por ejemplo, por medio de amasado en estado fundido de cada componente usando un aparato de amasado en estado fundido. El método de mezcla no está particularmente limitado, y se puede emplear un mezclador de tiras, un mezclador de alta velocidad, un co-amasador, un rodillo de mezcla, un extrusor y un mezclador intensivo para la mezcla.

- 20 Generalmente, los extrusores de husillo individual o de husillo gemelar para su uso en la mezcla en masa fundida de una resina son los más apropiados, como se describe en los Ejemplos descritos a continuación. El orden de adición no está particularmente limitado, pero de manera apropiada se emplea un procedimiento en el que el contenido de resina que contiene EVOH y aldehído insaturado (D), PA y la sal metálica de ácido carboxílico se introducen en un extrusor de forma simultánea o en según un orden apropiado, y se someten a amasado en estado fundido.

Artículo Moldeado

- 25 La composición de resina se moldea para dar lugar a diversos tipos de artículos moldeados tales como películas, láminas, recipientes, tuberías, tubos de goma, fibras y materiales de envasado a través de moldeo en masa fundida. Los ejemplos del proceso de moldeo en masa fundida incluyen moldeo por extrusión, extrusión por inflado, moldeo por soplado, centrifugación en masa fundida, moldeo por inyección y moldeo por soplado e inyección. La temperatura de moldeo en masa fundida puede variar de acuerdo con el punto de fusión del EVOH (A) y el punto de fusión de la poliamida (B), pero es preferentemente de 150 °C a 270 °C.

- 30 El artículo moldeado obtenido a través de moldeo en masa fundida anteriormente mencionado se puede someter a moldeo de procesamiento secundario tal como procesamiento por plegado, moldeo a vacío, moldeo por soplado y moldeo en prensa según sea necesario, para proporcionar un artículo moldeado según se desee.

- 35 Aunque el artículo moldeado puede ser un artículo moldeado que tiene una estructura de capa individual constituida por únicamente una capa de barrera formada a partir de la composición de resina (en lo sucesivo, también se puede denominar "capa de barrera"), el artículo moldeado preferentemente tiene una estructura multicapa que incluye la capa de barrera y otra capa laminada sobre al menos una cara de la capa de barrera, a la luz de una mejora de sus funciones. Debido a la inclusión de la capa de barrera y la capa de resina termoplástica, la estructura multicapa exhibe características de aspecto, resistencia de retorta y características de procesamiento superiores.

Los ejemplos de la estructura multicapa incluyen láminas de multicapa, tuberías de multicapa y fibras de multicapa.

- 40 La otra capa que constituye la estructura multicapa es preferentemente, por ejemplo, una capa de resina termoplástica formada a partir de una resina termoplástica. Debido a la inclusión de la capa de barrera y la capa de resina termoplástica, la estructura multicapa exhibe características de aspecto superiores y propiedades de termo-estirado.

Los ejemplos de resinas preferidas para la formación de la capa de resina termoplástica incluyen:

- 45 polietileno que tienen una densidad baja, media o alta;
- polietilenos preparados a través de copolimerización con acetato de vinilo, un éster de ácido acrílico, o una α -olefina tal como buteno y hexeno;
- resinas de ionómero;
- poli(homopolímeros de propileno);
- 50 polipropilenos preparados a través de copolimerización con una α -olefina tal como etileno, buteno y hexeno;
- poliolefinas tales como polipropilenos modificados obtenidos por medio de mezcla de un polímero de caucho en polipropilenos;

resinas obtenidas por medio de adición o injertado de anhídrido maleico en estas resinas; y

poli(resinas de amida), poli(resinas de éster), poli(resinas de estireno), poli(resinas de cloruro de vinilo), resinas acrílicas, poli(resinas de uretano), poli(resinas de carbonato) y poli(resinas de acetato de vinilo).

5 De éstas, como resina para la formación de la capa de resina termoplástica, se prefieren polietilenos, polipropilenos, poli(resinas de amida) y poli(resinas de éster). Como material de resina específico para la formación de la capa de resina termoplástica, se prefieren una película de polipropileno no estirado y una película de nailon 6.

10 Aunque la estructura de capa de la estructura multicapa no esté particularmente limitada, a la luz de la aptitud de moldeo, y coste, los ejemplos de una estructura de capa típica incluyen las que tienen: una capa de resina termoplástica/capa de barrera/capa de resina termoplástica; capa de barrera/capa de resina adhesiva/capa de resina termoplástica; y capa de resina termoplástica/capa de resina adhesiva/capa de barrera/capa de resina adhesiva/capa de resina termoplástica. De estas estructuras de capas, se prefiere la estructura de capas que tiene una capa de resina termoplástica/capa de barrera/capa de resina termoplástica; o capa de resina termoplástica/capa de resina adhesiva/capa de barrera/capa de resina adhesiva/capa de resina termoplástica. En el caso de proporcionar capas de resina termoplástica sobre dos lados externos de la capa de barrera, respectivamente, las capas de resina termoplástica proporcionados como dos capas externas se pueden formar a partir de resinas diferentes unas de otras, o se pueden formar a partir de una resina idéntica.

15 Aunque el método de producción de la estructura multicapa no esté particularmente limitado, sus ejemplos incluyen un proceso de laminado por extrusión, un proceso de laminado en seco, un proceso de moldeo por soplado y extrusión, un proceso de laminado por co-extrusión, un proceso de moldeo por co-extrusión, un proceso de moldeo en tubería por co-extrusión, un proceso de moldeo por soplado y co-extrusión, un proceso de moldeo por co-inyección y un proceso de revestimiento en solución.

20 De éstos, el método de producción de la lámina multi-capas es preferentemente un proceso de laminado por co-extrusión o un proceso de moldeo por co-extrusión, y más preferentemente un proceso de moldeo por co-extrusión. Cuando se laminan la capa de barrera y la capa de resina termoplástica usando cualesquiera de los procesos anteriormente mencionados, la lámina multi-capas se puede producir de forma sencilla y fiable, dando como resultado la obtención eficaz de características de aspecto, resistencia de retorta y características de procesado superiores.

25 Los ejemplos de un proceso para la formación de un artículo moldeado usando la lámina multi-capas incluyen un proceso de termo-estirado, un proceso de moldeo a vacío, un proceso de conformación a presión, un proceso de conformación a presión-vacío y un proceso de moldeo por soplado. Estos procesos de conformación/moldeo se llevan a cabo típicamente a una temperatura que se encuentra dentro del intervalo del punto de fusión del EVOH o por debajo. De éstos, se prefieren un proceso de termo-estirado y un proceso de conformación a vacío-presión. En el proceso de termo-estirado, se calienta la lámina multi-capas, y después se estira a lo largo de una dirección o una pluralidad de direcciones para lograr el moldeo. En el proceso de conformación a vacío-presión, se calienta la lámina multi-capas, y se moldea usando una combinación de vacío y presión. A modo de ejemplo del artículo moldeado, se puede producir de forma sencilla y fiable un material de envasado obtenido por medio de moldeo de la lámina multi-capas anteriormente mencionada usando el proceso de termo-estirado, y adicionalmente exhibir características de aspecto superiores e irregularidad nula en el dibujo. Además, se puede producir de forma sencilla y fiable un recipiente obtenido por medio de moldeo de la lámina multi-capas anteriormente mencionada usando el proceso de conformación a vacío-presión, y adicionalmente exhibir características de aspecto y resistencia de retorta más superiores. Además, este material de envasado y recipiente pueden exhibir marcas de flujo inhibidas.

30 En el proceso de termo-estirado, la lámina multi-capas moldeada por extrusión se inactiva preferentemente justo después del moldeo por extrusión de manera que la lámina multi-capas tenga una estructura que sea tan sustancialmente amorfa como resulte posible. Posteriormente, la lámina multi-capas se calienta de nuevo a una temperatura que se encuentra dentro del intervalo del punto de fusión de EVOH o por debajo, y se estira uniaxial o biaxialmente por medio de un método de estirado en rodillo, un método de estirado con sistema de pantógrafo o un método de estirado por inflado. La proporción de extracción a lo largo de la dirección de la máquina y/o la dirección transversal es de 1,3 a 9 veces, y preferentemente de 1,5 a 4 veces en cada dirección, y la temperatura de calentamiento es de 50 °C a 140 °C, y preferentemente de 60 °C a 100 °C. Cuando la temperatura de calentamiento es de 50 °C o menos, las propiedades de estiramiento pueden verse deterioradas, y los cambios de dimensión pueden ser significativos.

35 En caso de que el material de envasado se produzca a partir de una lámina multi-capas a través de un proceso de termo-estirado, cuando se usa la resina anteriormente mencionada como la resina termoplástica, se pueden exhibir características de aspecto más superiores, y adicionalmente se pueden inhibir los efectos tales como fisuras.

40 Alternativamente, el artículo moldeado se puede moldear a través de un proceso de moldeo por soplado-estirado por co-inyección usando la composición de resina anteriormente mencionada y otra composición de resina. En el proceso de moldeo por soplado-estirado por co-inyección, por ejemplo, se obtiene un material pre-conformado que tiene una estructura multicapa a través de moldeo por co-inyección usando dos o más tipos de composiciones de resina, y posteriormente se somete el material pre-conformado a moldeo por soplado-termo-estirado. Debido al

moldeo que usa la composición de resina que exhibe las características anteriormente mencionadas a través del proceso de moldeo por soplado-estirado por co-inyección, el artículo moldeado se puede producir de forma sencilla y fiable, y puede exhibir características de aspecto superiores y marcas de flujo inhibidas. Los ejemplos de la otra composición de resina incluyen las resinas termoplásticas anteriormente mencionadas.

- 5 Debe apreciarse que las raspaduras generadas al llevar a cabo el moldeo térmico tal como moldeo por extrusión y moldeo por soplado se pueden reutilizar a través de mezcla en la capa de resina termoplástica, o se pueden usar por separado como capa de recuperación.

En el proceso de conformación de presión-vacío anteriormente mencionado, la lámina multi-capa, por ejemplo, se calienta para reblandecerla y posteriormente se moldea para adaptarla a la forma de la boquilla. Los ejemplos de proceso de moldeo incluyen un proceso en el que se lleva a cabo el moldeo para adaptar la forma de la boquilla por medio de vacío o aire comprimido, que se puede usar en combinación con un tapón, si fuese necesario (un proceso directo, un proceso de caída, proceso de deslizamiento de aire, proceso de retro-presión y proceso con tapón asistido) y un proceso de moldeo en prensa. Se pueden determinar diversos tipos de condiciones de moldeo tales como temperatura de moldeo, grado de vacío, presión del aire comprimido y velocidad de moldeo, de manera apropiada de acuerdo con la forma del tapón y/o la forma de la boquilla, así como las propiedades de una película y/o lámina como material de base.

La temperatura de moldeo no está particularmente limitada con tal de que la resina se reblandezca lo suficiente para el moldeo a la temperatura. Por ejemplo, en caso de someter la lámina multi-capa a moldeo térmico, resulta deseable que la lámina multi-capa no se exponga a: temperaturas elevadas a las cuales tiene lugar el fundido de la lámina multi-capa por medio de calentamiento o se transfiera la rugosidad del plano metálico de la placa del calentador a la lámina multi-capa; o bajas temperaturas a las cuales no se pueda lograr la conformación de manera suficiente. Específicamente, la temperatura de la lámina multi-capa es de 50 °C a 180 °C, y de manera apropiada de 60 °C a 160 °C.

El recipiente se produce por medio de moldeo térmico de la lámina multi-capa con forma tri-dimensional de manera que se proporcione una parte rebajada sobre el plano de la lámina multi-capa. El recipiente, se moldea de forma apropiada a través del proceso de conformación de vacío-presión anteriormente mencionado. La forma de la parte rebajada se puede determinar de acuerdo con la forma de los contenidos. En particular, a medida que la profundidad de la parte rebajada es mayor, o la forma de la parte rebajada es menos suave, el efecto de mejora ejercido por la presente invención es significativo, ya que para dicha forma de la parte rebajada, es más probable que los laminados de EVOH típicos provoquen irregularidad en el espesor, y conduzcan a trituración extrema de las partes de esquina. En caso de que el recipiente se obtenga a través de moldeo de una lámina multi-capa que tiene un espesor total de todas las capas menor de 300 µm, los efectos de la invención se pueden exhibir de manera más eficaz a una proporción de extracción (S) de 0,2 o más de manera apropiada, de manera más apropiada de 0,3 o más y todavía de forma más apropiada de 0,4 o más. Alternativamente, en caso de que el recipiente se obtenga a través de moldeo de una lámina multi-capa que tiene un espesor total de todas las capas de 300 µm o más, los efectos de la invención se pueden exhibir de manera más eficaz a una proporción de extracción (S) de 0,3 o más de manera apropiada, de 0,5 o más de manera más apropiada y de manera más apropiada 0,8 o más.

La proporción de extracción (S), tal y como se hace referencia en la presente memoria, significa un valor calculado usando la ecuación (1) siguiente:

$$40 \quad S = (\text{un profundidad del recipiente}) / (\text{un diámetro máximo del círculo inscrito en la abertura del recipiente}) \dots (1)$$

En otras palabras, la proporción de extracción (S) es un valor obtenido dividiendo un valor de la profundidad de la parte inferior de la parte rebajada del recipiente entre un valor del diámetro del círculo inscrito más grande tangente a la forma de la parte rebajada (abertura) proporcionada sobre el plano de la lámina multi-capa. Por ejemplo, cuando la forma de la abertura de la parte rebajada es circular, el valor del diámetro del círculo inscrito que tiene un diámetro máximo significa el diámetro de la forma circular; cuando la forma de la abertura de la parte rebajada es elíptica, el valor del diámetro del círculo inscrito que tiene un diámetro máximo significa el eje menor de la forma elíptica; y cuando la forma de la abertura de la parte rebajada es rectangular, el valor del diámetro del círculo inscrito que tiene un diámetro máximo significa la longitud del lado más corto de la forma rectangular.

Ejemplos

- 50 A continuación, la presente invención se explica específicamente por medio de los Ejemplos, pero la presente invención no está limitada en modo alguno a estos ejemplos. Debe apreciarse que cada determinación cuantitativa en estos ejemplos se llevó a cabo usando el siguiente método.

Contenido de Etileno y Grado de Saponificación de EVOH (A)

55 Se llevó a cabo la determinación en base al RMN-¹H registrado en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (modelo "JNM-GX-500", fabricado por JEOL, Ltd.) usando DMSO-d₆ como disolvente para la medición.

Determinación Cuantitativa de Aldehído Insaturado (D)

Se preparó una solución de 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) por medio de adición de 50 ml de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP), 11,5 ml de ácido acético y 8 ml de agua sometida a intercambio iónico a 200 g de una solución acuosa de DNPH al 50 % en masa. Se añadió 1 g de pellas a 20 ml de esta solución de DNPH para la medición, y se disolvió con agitación a 35 °C durante 1 hora. Se añadió acetonitrilo a esta solución para permitir la deposición y la sedimentación del contenido de resina, y se concentró la solución obtenida tras la filtración para obtener una muestra sometida a extracción. Se analizó la muestra sometida a extracción para la determinación cuantitativa por cromatografía de líquidos de alto rendimiento en las siguientes condiciones. De este modo, la cantidad de aldehído insaturado (D) se determinó de forma cuantitativa. Debería apreciarse que tras la determinación cuantitativa, se usó una curva de calibración producida permitiendo la reacción de una muestra auténtica de cada aldehído insaturado (D) con la solución de DNPH. Debería apreciarse que el límite inferior de detección del aldehído insaturado (D) fue de 0,01 ppm.

columna: TSKgel 80Ts (fabricado por Tosoh Corporation)

fase móvil: agua/acetonitrilo (proporción en volumen: agua/acetonitrilo = 52: 48)

detector: PDA (360 nm), TOF-MS

15 Síntesis de EVOH (A)

Ejemplo de Síntesis 1

Usando un reactor de presión de 250 l, se llevó a cabo la polimerización en las siguientes condiciones para sintetizar un copolímero de etileno-acetato de vinilo.

Cantidad introducida:

20 acetato de vinilo: 83,0 kg

metanol: 17,4 kg

2,2'-azobisisobutironitrilo: 66,4 kg

Condiciones de polimerización:

temperatura de polimerización: 60 °C

25 presión de etileno en el recipiente de polimerización: 3,9 MPa

tiempo de polimerización: 3,5 horas

La conversión de acetato de vinilo en la polimerización fue de un 36 %. Se añadió ácido sórbico al líquido de reacción de copolimerización resultante, se suministró el líquido a una torre de purga, y posteriormente se eliminó el acetato de vinilo que no había reaccionado desde la parte superior de la torre por medio de la introducción de vapor de metanol procedente de la parte inferior de la torre, obteniéndose una solución de metanol de un 41 % en masa del copolímero de etileno-acetato de vinilo. Este copolímero de etileno-acetato de vinilo tuvo un contenido de etileno de un 32 % en moles. Esta solución de metanol de copolímero de etileno-acetato de vinilo se introduce en un reactor de saponificación, y se añadió una solución de hidróxido de sodio en metanol (80 g/l) para obtener 0,4 equivalentes con respecto a la unidad de éster vinílico en el copolímero. A ello se añadió de forma adicional metanol para ajustar la concentración de copolímero de 20 % en masa. Se elevó la temperatura de esta solución hasta 60 °C, y se permitió la reacción al tiempo que se insufló gas de nitrógeno en el interior del reactor durante 4 horas. Esta solución se sometió a extrusión a partir de una placa de boquilla provista de una abertura circular al agua para permitir la deposición, seguido de corte para proporcionar pellas que tenían un diámetro de 3 mm y una longitud de 5 mm. Tras someter las pellas a eliminación de líquido usando un separador centrífugo, se lavaron las pellas repitiendo una operación de eliminación de líquido tras añadir de forma adicional una gran cantidad de agua para obtener pellas de EVOH (A). El grado de saponificación de EVOH (A) obtenido de este modo fue de un 99,95 % en moles.

Además, se sintetizaron EVOHs (A) que tenían un contenido de etileno predeterminado (grado de saponificación: 99,95 % en moles) mostrado en la Tabla 1 siguiente, de forma similar al procedimiento descrito anteriormente.

Ejemplo de Síntesis 2

45 Se obtuvieron pellas por medio de polimerización, saponificación, formación de pellas y lavado de forma similar al Ejemplo de Síntesis 1, exceptuando que se proporcionó crotonaldehído para que estuviera presente en una cantidad de 0,5 ppm con respecto al EVOH (A) durante la polimerización. El grado de saponificación del EVOH (A) obtenido de este modo fue de un 99,95 % en moles.

Preparación de la Composición de Resina

Ejemplos 1 a 12 y Ejemplos Comparativos 2 a 8

Se añadieron veinte kg de pellas obtenidas en el Ejemplo de Síntesis 1 descrito anteriormente a 180 kg de un disolvente mixto de agua en metanol (proporción en masa: agua/metanol = 40/60), y se agitó la mezcla a 60 °C durante 6 horas para disolver completamente las pellas. Se añadió una cantidad predeterminada de crotonaldehído y ácido sórbico a la solución obtenida de este modo, y se agitó la mezcla de forma adicional durante 1 hora de forma que el crotonaldehído se disolviera por completo, obteniéndose de este modo una solución de resina. Se sometió la solución de resina a extrusión de forma continua a partir de una boquilla que tenía un diámetro de 4 mm en un baño de coagulación que contenía una mezcla de agua y metanol (proporción en masa: agua/metanol = 90/10) ajustada a 0 °C permitiendo de este modo la coagulación para proporcionar una forma de hebra. Esta hebra se introdujo en una máquina de formación de pellas para obtener trozos de una composición de resina porosa. Los trozos resultantes se lavaron con una solución acuosa de ácido acético y agua sometida a intercambio iónico. Se separaron los trozos del líquido de lavado, seguido de eliminación de líquido y posteriormente se secaron en un secador de aire caliente a 80 °C durante 4 horas y posteriormente a 100 °C durante 16 horas para obtener pellas de EVOH que contenían crotonaldehído. El contenido de crotonaldehído en las pellas obtenidas se determinó cuantitativamente usando el método de determinación cuantitativa anteriormente mencionado. Se prepararon pellas de EVOH que contenía crotonaldehído de forma que el contenido de crotonaldehído fuera el que se muestra en la Tabla 1, por medio de regulación de la cantidad añadida de crotonaldehído.

Las pellas de EVOH que contenían crotonaldehído preparadas anteriormente y una poli(resina de amida) (Ny1018A (nailon 6); fabricado por Ube Industries, Ltd.) así como acetato de magnesio tetrahidratado, acetato de cinc dihidratado o acetato de calcio dihidratado se mezclaron de forma que se obtuvo cada uno de los contenidos mostrados en la Tabla 1. Tras la mezcla en seco, se sometió la materia mezclada a extrusión y formación de pellas usando un extrusor de husillo gemelar (2D25W; fabricado por Toyo Seiki Seisaky-sho; Ltd.; 25 mm de ϕ) en una atmósfera de nitrógeno en condiciones de extrusión que implicaron una temperatura de boquilla de 250 °C y una velocidad de rotación de husillo de 100 rpm, de modo que se obtuvieron las pellas de composición de resina deseada.

Ejemplos 13 y 14

Se prepararon las composiciones de resina de forma similar a los Ejemplos 1 a 12 usando las pellas obtenidas en el Ejemplo de Síntesis 1 descrito anteriormente y, como aldehído insaturado (D), 2,4-hexadienal y 2,4,6-octatrienal en el Ejemplo 13 y Ejemplo 14, respectivamente, en lugar de crotonaldehído, y posteriormente se obtuvieron pellas de EVOH que contenían aldehído insaturado. Debería apreciarse que el contenido de aldehído insaturado (D) en las pellas obtenidas se determinó cuantitativamente usando los métodos de determinación cuantitativa anteriormente mencionados, de modo que se prepararon pellas de EVOH que contenían el aldehído insaturado de forma que se obtuvo el contenido de aldehído insaturado (D) en las pellas obtenidas que se muestra en la Tabla 1. Además, se mezclaron una poli(resina de amida) (Ny1018A (nailon 6); fabricada por Ube Industries, Ltd.) y acetato de magnesio tetrahidratado de manera que se obtuvo cada uno de los contenidos que se muestran en la Tabla 1. Tras la mezcla en seco, se sometió la materia mezclada a extrusión y formación de pellas usando un extrusor de husillo gemelar (2D25W; fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd., 25 mm de ϕ) en una atmósfera de nitrógeno en condiciones de extrusión que implicaron una temperatura de boquilla de 250 °C y una velocidad de rotación de husillo de 100 rpm, de modo que se obtuvieron las pellas de composición de resina deseada.

Ejemplo Comparativo 1

Se lavaron veinte kg de pellas obtenidas en el Ejemplo de Síntesis 2 descrito anteriormente con una solución acuosa de ácido acético y agua sometida a intercambio iónico. Se separaron los trozos del líquido de lavado, seguido de eliminación de líquido, y posteriormente se secaron en un secador de aire caliente a 80 °C durante 4 horas y de forma adicional a 100 °C durante 16 horas para obtener pellas de EVOH.

Se mezclaron las pellas de EVOH preparadas anteriormente, una poli(resina de amida) (Ny1018A (nailon 6); fabricada por Ube Industries, Ltd.) y acetato de magnesio tetrahidratado de manera que se obtuvo cada uno de los contenidos que se muestran en la Tabla 1. Tras la mezcla en seco, se sometió la materia mezclada a extrusión y formación de pellas usando un extrusor de husillo gemelar (2D25; fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.; 25 mm de ϕ) en una atmósfera de nitrógeno en condiciones de extrusión que implicaron una temperatura de boquilla de 250 °C y una velocidad de rotación de husillo de 100 rpm, de forma que se obtuvieron las pellas de composición de resina deseada.

Producción de la Lámina multi-capa

Usando una máquina de extrusión de husillo individual (D2020; fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.; D (mm) = 20, L/D = 20, proporción de compresión = 2,0, husillo: vuelo completo), se produjo una película de capa individual que tenía un espesor de 20 μ m a partir de las pellas de composición de resina obtenidas anteriormente en cada Ejemplo o Ejemplo Comparativo. En esta producción, cada condición de extrusión es como se muestra a continuación.

ES 2 613 648 T3

temperatura de extrusión: 250 °C

velocidad de rotación de husillo: 40 rpm

anchura de boquilla: 30 cm

temperatura de extracción de rodillo: 80 °C

5 velocidad de extracción de rodillo: 3,2 m/min.

La película de capa individual preparada anteriormente, una película de nailon 6 estirada biaxialmente disponible comercialmente (Emblem ON; fabricada por Unitika Limited; espesor: 15 µm) y una película de polipropileno no estirada disponible comercialmente (Tohcello CP; fabricada por Mitsui Chemicals Tohcello Inc.; espesor: 60 µm) se cortaron en una pieza de tamaño A4. Se aplicó un adhesivo para laminado en seco en ambas caras de la película de capa individual, y posteriormente se llevó a cabo el laminado en seco de manera que se proporcionó la película de nailon 6 en forma de capa externa y se proporcionó la película de polipropileno no estirada en forma de capa interna. Se secó la película laminada obtenida de este modo a 80 °C durante 3 minutos, de modo que se evaporó el líquido de dilución para obtener una lámina multi-capas transparente que tenía 3 capas. El adhesivo para laminado en seco usado contenía "TAKELAC A-385" (fabricado por Takeda Chemical Industries, Ltd.) como material de base, "TAKENATE A-50" (fabricado por Takeda Chemical Industries, Ltd.) como agente de curado y acetato de etilo como líquido de dilución. La cantidad de adhesivo aplicado fue de 4,0 g/m. Tras el laminado, se llevó a cabo el curado a 40 °C durante 3 días.

Evaluaciones

Las composiciones de resina y las láminas de multicapa obtenidas anteriormente se evaluaron como se muestra a continuación. Los resultados de las evaluaciones se muestran juntos en la Tabla 1.

Capacidad para Inhibir la Generación de los Depósitos Quemados

Usando una máquina de extrusión de husillo individual ("D2020"; fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd., D (mm) = 20, L/D = 20, proporción de compresión = 2,0, husillo: vuelo completo), se produjo una película de capa individual que tenía un espesor de 20 µm a partir de las pellas de composición de resina seca obtenidos en cada Ejemplo o Ejemplo Comparativo. En esta producción, cada condición es como se muestra a continuación.

temperatura de extrusión: 250 °C

velocidad de rotación de husillo: 40 rpm

anchura de boquilla: 30 cm

temperatura de extracción de rodillo: 80 °C

30 velocidad de extracción de rodillo: 3,1 m/min

Se llevó a cabo una operación continua en las condiciones descritas anteriormente para producir una película de capa fina, después se modificó la resina a polietileno de baja densidad (Novatec LF128, fabricado por Japan Polyethylene Corporation) tras 8 horas desde el comienzo de la operación, y se llevó a cabo la formación de película durante 30 minutos en idénticas condiciones. Posteriormente se desmontó la boquilla y se retiró el polietileno de baja densidad, y se determinó la cantidad de depósitos quemados unidos a la superficie del canal de la boquilla. Se evaluó la capacidad para inhibir la generación de depósitos quemados de acuerdo con los siguientes criterios de evaluación:

"A (favorable)": menos de 0,01 g;

"B (bastante favorable)": 0,01 g o más y menos de 1,0 g; y

40 "C (desfavorable)": 1,0 g o más.

Resistencia de Retorta del Artículo Moldeado

Se produjo una bolsa sellada a lo largo de los cuatro lados y que tenía una dimensión interior de 12 x 12 cm, usando una lámina multi-capas obtenida anteriormente. El contenido fue agua. Esta bolsa se sometió a procesado de retorta a 120 °C durante 20 minutos usando un equipo de retorta (dispositivo de ensayo de esterilización por cocción a alta temperatura y alta presión, RCS-40RTGN, fabricado por Hisaka Works, Ltd.). Tras el procesado de retorta, el agua superficial se secó, y se dejó la bolsa en reposo en una cámara a temperatura y humedad elevadas a 20 °C y 65 % de HR durante 1 día, y posteriormente se evaluó la resistencia de retorta. Se evaluó la resistencia de retorta como "A (favorable)" en caso de mantenerse la transparencia y "B (desfavorable)" en caso de encontrar fluorescencia irregular.

Tabla 1

	EVOH (A) (% en masa)	PA (B) (% en masa)	Sal metálica de ácido carboxílico (C)		Aldehído insaturado (D)		Ácido sórbico contenido (ppm)	Capacidad para inhibir la generación de depósitos quemados	Resistencia de retorta
			tipo de metal	contenido (ppm)	sustancia	contenido (ppm)			
Ejemplo 1	80	20	Mg	75	crotonaldehído	0,09	200	B	A
Ejemplo 2	80	20	Mg	75	crotonaldehído	10	200	A	A
Ejemplo 3	80	20	Mg	75	crotonaldehído	42	200	A	A
Ejemplo 4	80	20	Mg	75	crotonaldehído	0,3	200	A	A
Ejemplo 5	90	10	Mg	75	crotonaldehído	0,3	200	A	A
Ejemplo 6	65	35	Mg	75	crotonaldehído	0,3	200	A	A
Ejemplo 7	80	20	Mg	3	crotonaldehído	0,3	200	B	A
Ejemplo 8	80	20	Mg	300	crotonaldehído	0,3	200	A	A
Ejemplo 9	80	20	Mg	10	crotonaldehído	0,3	200	A	A
Ejemplo 10	80	20	Mg	150	crotonaldehído	0,3	200	A	A
Ejemplo 11	80	20	Zn	75	crotonaldehído	0,3	200	A	A
Ejemplo 12	80	20	Ca	75	crotonaldehído	0,3	200	A	A
Ejemplo 13	80	20	Mg	75	2,4-hexadienal	0,3	200	B	A
Ejemplo 14	80	20	Mg	75	2,4,6-octatrienal	0,3	200	B	A
Ejemplo Comparativo 1	80	20	Mg	75	crotonaldehído	N.D. *1	200	C	A
Ejemplo Comparativo 2	80	20	Mg	75	crotonaldehído	0,02	200	C	A
Ejemplo Comparativo 3	80	20	Mg	75	crotonaldehído	92	200	C	B
Ejemplo Comparativo 4	80	20	Mg	0,5	crotonaldehído	0,3	200	C	A
Ejemplo Comparativo 5	80	20	Mg	1.000	crotonaldehído	0,3	200	C	B
Ejemplo Comparativo 6	98	2	Mg	75	crotonaldehído	0,3	200	A	B
Ejemplo Comparativo 7	50	50	Mg	75	crotonaldehído	0,3	200	C	A
Ejemplo Comparativo 8	80	20	Mg	75	crotonaldehído	120	200	C	B

*1: menos del límite de detección (0,01 ppm)

Como resulta evidente a partir de los resultados que se muestran en la Tabla 1, las composiciones de resina y las láminas de multicapa de acuerdo con los Ejemplos exhibieron una capacidad superior para inhibir la generación de depósitos quemados dentro de la máquina de moldeo en una operación durante un período de tiempo largo y una resistencia de retorta superior. Por otra parte, las composiciones de resina y la lámina multi-capa de acuerdo con los Ejemplos Comparativos en las cuales el contenido de crotonaldehído (D), el contenido de sal metálica de ácido carboxílico (C) o la proporción en masa de EVOH/PA no se encontraron dentro del respectivo intervalo predeterminado, exhibieron una capacidad inferior para inhibir la generación de depósitos quemados dentro de la máquina de moldeo o una resistencia de retorta inferior.

10 Producción del Recipiente

Ejemplo 15

15 La composición de resina obtenida en el Ejemplo 4, una poliolefina (a), una poliolefina (a') y una poliolefina modificada con ácido carboxílico (b) se introdujeron en extrusores separados en las siguientes condiciones para el moldeo por extrusión, y se obtuvo una lámina multi-capa que tenía un espesor total de todas las capas de 1.000 µm y que tenía siete capas de cuatro tipos de estructura constituyente de (a)/(a')/(b)/composición de resina/(b)/(a')/(a) (espesor de cada capa: 200 µm/225 µm/25 µm/100 µm/25 µm/225 µm/ 200 µm) usando un aparato de moldeo de lámina por co-extrusión.

Condiciones de Extrusión y Extrusor:

20 extrusor para poliolefina (a): husillo individual, diámetro de husillo 65 mm, L/D = 22, temperatura de 200 °C a 240 °C;

extrusor para la composición de resina obtenida en el Ejemplo 4: husillo individual, diámetro de husillo 40 mm, L/D = 26, temperatura de 170 °C a 210 °C;

extrusor para poliolefina (b): husillo individual, diámetro de husillo 40 mm, L/D = 26, temperatura de 160 °C a 220 °C; y

25 extrusor para poliolefina (a'): husillo individual, diámetro de husillo 40 mm, L/D = 22, temperatura de 160 °C a 210 °C;

Condiciones de Moldeo para el Aparato de Moldeo de Lámina por Co-extrusión:

boquilla de bloque de alimentación (anchura: 600 mm), temperatura 240 °C.

30 Se calentó la lámina multi-capa obtenida durante 1,5 segundos en un Thermoformer (R530 fabricado por MULTIVAC) en el que la temperatura de la placa del calentador se ajustó a 100 °C, de modo que se elevó la temperatura de la lámina hasta 85 °C. Posteriormente, se colocó la lámina en una boquilla (proporcionando una forma de cuboide que tenía una longitud de 130 mm, una anchura de 110 mm y una profundidad de 50 mm; proporción de extracción S= 0,45), y después se insufló aire comprimido (presión de 5 kgf/cm² (0,5 MPa)) en el interior para ejecutar el moldeo, de modo que se obtuvo un recipiente. El recipiente obtenido de este modo fue un artículo moldeado favorable que exhibía características de aspecto superiores sin depósito quemado alguno.

Ejemplo 16

40 Se sometió la lámina multi-capa obtenida en el Ejemplo 15 a moldeo térmico (aire comprimido: 5 kgf/cm² (0,5 MPa); tapón: 45 φ x 65 mm; forma de syntax; temperatura de tapón: 150 °C; temperatura de boquilla: 70 °C) para dar una forma de copa (forma de boquilla: 70 φ x 70 mm; proporción de extracción S = 1,0) usando una máquina de termoconformación (fabricada por Asano Laboratories Co. Ltd.) a una temperatura de la lámina multi-capa de 150 °C. El recipiente con forma de copa obtenido de este modo fue un artículo moldeado favorable que exhibía características de aspecto superiores sin irregularidad en la fusión.

Producción del Material de Envase

Ejemplo 17

45 Se montó la lámina multi-capa obtenida en el Ejemplo 15 sobre una máquina de estirado biaxial de tipo pantógrafo, y se llevó a cabo el estirado biaxial simultáneo a 70 °C con una proporción de extracción de 3 x 3 veces. Tras el estirado, no se encontró irregularidad en la extracción sobre la lámina multi-capa.

Ejemplo Comparativo 9

50 Se introdujeron la composición de resina obtenida en el Ejemplo Comparativo 1, la poliolefina (a), la poliolefina (a') y una poliolefina (b) modificada con ácido carboxílico en dispositivos de extrusión separados en las siguientes condiciones para el moldeo por extrusión, y se obtuvo una lámina multi-capa que tenía un espesor total de todas las

capas de 1.000 μm y que tenía siete capas de cuatro tipos que constituían una estructura de (a)/(a')/(b)/composición de resina/(b)(a')/(a) (espesor de cada capa: 200 μm /225 μm /25 μm /100 μm /25 μm /225 μm / 200 μm) usando un aparato de moldeo de lámina por co-extrusión.

Condiciones de Extrusión y Extrusor:

5 extrusor para poliolefina (a): husillo individual, diámetro de husillo 65 mm, L/D = 22, temperatura de 200 °C a 240 °C;

extrusor para la composición de resina obtenida en el Ejemplo Comparativo 1: husillo individual, diámetro de husillo 40 mm, L/D = 26, temperatura de 170 °C a 210 °C;

10 extrusor para poliolefina (b) modificada con ácido carboxílico: husillo individual, diámetro de husillo 40 mm, L/D = 26, temperatura de 160 °C a 220 °C; y

extrusor para poliolefina (a'): husillo individual, diámetro de husillo 40 mm, L/D = 22, temperatura de 160 °C a 210 °C;

Condiciones de Moldeo para Máquina de Moldeo de Lámina por Co-extrusión:

boquilla de bloque de alimentación (anchura: 600 mm), temperatura 240 °C.

15 Se calentó la lámina multi-capa obtenida durante 1,5 segundos en un Thermoformer (R530 fabricado por MULTIVAC) en el que la temperatura de la placa del calentador se ajustó a 100 °C, de modo que se elevó la temperatura de la lámina hasta 85 °C. Posteriormente, se colocó la lámina en una boquilla (proporcionando una forma de cuboide que tenía una longitud de 130 mm, una anchura de 110 mm y una profundidad de 50 mm; proporción de extracción S= 0,45), y después se insufló aire comprimido (presión de 5 kgf/cm² (0,5 MPa)) en el interior para ejecutar el moldeo, de modo que se obtuvo un recipiente. Se encontraron depósitos quemados sobre el recipiente obtenido de este modo.

Ejemplo Comparativo 10

25 Se sometió la lámina multi-capa obtenida en el Ejemplo Comparativo 9 a moldeo térmico (aire comprimido: 5 kgf/cm² (0,5 MPa); tapón: 45 ϕ x 65 mm; forma de syntax; temperatura de tapón: 150 °C; temperatura de boquilla: 70 °C) para dar una forma de copa (forma de boquilla: 70 ϕ x 70 mm; proporción de extracción S = 1,0) usando una máquina de termoconformación (fabricada por Asano Laboratories Co. Ltd.) a una temperatura de la lámina multi-capa de 150 °C. Se encontró irregularidad en la fusión sobre el recipiente con forma de copa obtenido.

Ejemplo Comparativo 11

30 Se montó una lámina multi-capa obtenida en el Ejemplo Comparativo 9 sobre una máquina de estirado biaxial de tipo pantógrafo y se llevó a cabo el estirado biaxial simultáneo a 70 °C con una proporción de extracción de 3 x 3 veces. Tras el estirado, se encontró irregularidad en la fusión sobre la lámina multi-capa.

35 La composición de resina de acuerdo con la presente invención puede inhibir eficazmente la generación de depósitos quemados dentro de la máquina de moldeo en una operación durante un largo período de tiempo, y permite la producción de un artículo moldeado que exhibe características superiores de aspecto, resistencia de retorta y resistencia mecánica. La lámina multi-capa de acuerdo con la invención exhibe características de aspecto, resistencia de retorta y características de procesamiento superiores. El recipiente de acuerdo con la presente invención exhibe características superiores de aspecto y resistencia de retorta. El material de envasado de acuerdo con la presente invención exhibe características de aspecto superiores y supresión de la la irregularidad en el dibujo. Por tanto, la composición de resina, la lámina multi-capa, el recipiente y el material de envasado son apropiados para su uso en esterilización por ebullición o esterilización por retorta.

40

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de resina que comprende:
- un copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) que tiene un contenido de etileno de un 20 % en moles o más y un 60 % en moles o menos;
- 5 una poli(resina de amida) (B);
una sal metálica de ácido carboxílico (C); y
un aldehído insaturado (D),
una proporción en masa (A/B) de copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) con respecto a poli(resina de amida) (B) que es de 60/40 o más y de 95/5 o menos,
- 10 un contenido de sal metálica de ácido carboxílico (C) con respecto al contenido de resina en términos de equivalente de elemento metálico que es de 1 ppm o más y 500 ppm o menos, y
un contenido de aldehído insaturado (D) con respecto al contenido de resina que es de 0,05 ppm o más y 50 ppm o menos.
- 15 2. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el contenido de sal metálica de ácido carboxílico (C) con respecto al contenido de resina en términos de un equivalente de elemento metálico es de 5 ppm o más.
3. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el elemento metálico de la sal metálica de ácido carboxílico (C) es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en magnesio, calcio y cinc.
- 20 4. La composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el aldehído insaturado (D) es un aldehído alifático insaturado.
5. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el aldehído alifático insaturado es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en crotonaldehído, 2,4-hexadienal y 2,4,6-octatrienal.
6. Una estructura multicapa que comprende:
- 25 una capa de barrera que comprende la composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y
una capa de resina termoplástica laminada sobre al menos una cara de la capa de barrera.
7. Una lámina multi-capa que comprende la estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 6.
8. La lámina multi-capa de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la capa de barrera y la capa de resina termoplástica se laminan usando un proceso de moldeo por co-extrusión.
- 30 9. Un recipiente que se obtiene a través de moldeo de la lámina multi-capa de acuerdo con la reivindicación 7 o 8 usando un proceso de conformación de vacío-presión.
10. El recipiente de acuerdo con la reivindicación 9 para su uso en esterilización por ebullición o esterilización por retorta.
- 35 11. Un material de envasado que se obtiene a través de moldeo de la lámina multi-capa de acuerdo con la reivindicación 7 o 8 usando un proceso de termo-estirado.