

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 945**

51 Int. Cl.:

C08L 29/04 (2006.01)
C08K 5/07 (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B65D 1/00 (2006.01)
B65D 1/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2013 PCT/JP2013/066278**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.12.2013 WO2013187455**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2013 E 13804468 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2862897**

54 Título: **Composición de resina de etileno-alcohol vinílico, lámina multicapa, material de embalaje y recipiente**

30 Prioridad:

13.06.2012 JP 2012134298

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2017

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 2 613 945 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, lámina multicapa, material de embalaje y recipiente

La presente invención se refiere a una composición de resina, una lámina multicapa, un material de embalaje y un recipiente.

5 Los copolímeros de etileno alcohol vinílico (en lo sucesivo, pueden abreviarse como "EVOH(s)") son materiales poliméricos útiles que son superiores en las propiedades de barrera contra diversos tipos de gases tales como oxígeno, resistencia al aceite, propiedades antiestáticas, y resistencia mecánica; por lo tanto, los EVOH se moldean en películas, láminas, recipientes y materiales de embalaje y se utilizan ampliamente como diversos tipos de materiales de embalaje. Sin embargo, el EVOH tiene una gran cantidad de grupos hidroxilo en su molécula y tiene
10 alta cristalinidad, una gran velocidad de cristalización y poca flexibilidad. Por lo tanto, el EVOH tiene las desventajas siguientes: el EVOH presenta una pobre idoneidad para el procesamiento secundario, en particular, en cuanto a la propiedad de estiramiento por calor cuando se moldea para materiales de embalaje para alimentos, dando lugar a la generación de grietas en el moldeo y a su vez a una disminución del rendimiento de los productos del proceso; y hay una reducción de la resistencia mecánica debido a una variación del espesor, y/o deterioro de las propiedades de barrera a los gases, lo que conduce a una falta de estabilidad en la calidad.

Con el fin de mejorar la idoneidad para el procesamiento secundario, se ha propuesto mezclar diversos tipos de elastómeros tales como un copolímero de etileno acetato de vinilo (EVA) en el EVOH. Sin embargo, estos elastómeros tienen el inconveniente de que tienen una compatibilidad pobre con el EVOH y, por tanto, la composición resultante puede tener una transparencia reducida.

20 En vista de tales inconvenientes, como un método para mejorar la transparencia, al tiempo que se asegura la idoneidad para el procesamiento secundario, se ha desarrollado un procedimiento que incluye mezclar EVOHs que tienen cada uno un contenido de etileno diferente. Los ejemplos específicamente estudiados incluyen lo siguiente: una composición de resina que contiene dos tipos de copolímeros de etileno acetato de vinilo saponificados, uno que tiene un grado de saponificación de 95% en moles o más y el otro que tiene un grado de saponificación de 70%
25 en moles o más y una resina de poliamida en la que se ajusta un grupo carboxilo terminal (véase el documento de patente 1); una composición de resina que contiene un EVOH que tiene un grado de saponificación de 98% en moles o más y un EVOH que tiene un grado reducido de saponificación por medio de la reacetilación (véase el documento de patente 2); y una composición de resina que contiene tres tipos de EVOH que tienen cada uno un contenido de etileno diferente (véase el documento de patente 3).

30 Sin embargo, según las técnicas convencionales mencionadas anteriormente, se mejoran la transparencia y las propiedades de estiramiento por calor, pero debido al uso de la resina de poliamida o el EVOH reacetilado, tienen las desventajas siguientes: la propiedad del funcionamiento durante un largo período de tiempo (trabajabilidad a largo plazo) es pobre; y la aparición de geles y semillas (suciedad bajo el pintado) se incrementa en una operación a largo plazo. Además, en tales métodos que implican el uso de los diferentes EVOHs, se generan marcas de flujo,
35 que normalmente no se generan en un sistema de EVOH único, y se generan en particular de forma significativa en una operación a largo plazo. Las marcas de flujo se generan cuando se produce una diferencia de viscosidad entre dos tipos de EVOHs en una operación durante un período de tiempo largo, dando como resultado que se origine un flujo inestable en la parte frontal del flujo ("frente del flujo" como es referido en general), en el modelado por fusión. Estas marcas de flujo, así como la coloración causan una apariencia desfavorable en los productos resultantes.

40 Documento de patente 1: JP H08 239528A

Documento de patente 2: JP 2000 212369A

Documento de patente 3: JP 2001 031821A

JP H0623924 A describe un material de embalaje multicapa que tiene una capa de resina externa, la permeabilidad de la humedad de la misma es de $40 \text{ g/m}^2 \cdot \text{día}$ o más.

45 JP 2005 041993 A describe una composición de un producto saponificado de un copolímero de etileno acetato de vinilo que contiene dos clases de copolímeros de etileno acetato de vinilo.

JP H06 293848 A describe una composición que comprende un producto de saponificación del copolímero de etileno acetato de vinilo que contiene de 20-80% en moles del contenido de etileno y $\geq 95\%$ en moles del componente de acetato de vinilo.

50 La presente invención se realizó teniendo en cuenta las circunstancias anteriores y un objetivo de la invención es proporcionar una composición de resina que exhiba marcas de flujo y coloración inhibidas en una operación a largo plazo, y sea superior en propiedades de estiramiento por calor.

Según un aspecto de la invención hecha para resolver los problemas antes mencionados, una composición de resina contiene:

(A) un copolímero de etileno alcohol vinílico que tiene un contenido de etileno de 20% en moles o más y 50% en moles o menos; (B) un copolímero de etileno alcohol vinílico que tiene un contenido de etileno de 30% en moles o más y 60% en moles o menos; y (C) un aldehído insaturado,

5 un valor obtenido restando el contenido de etileno del copolímero de etileno alcohol vinílico (A) del contenido de etileno del copolímero de etileno alcohol vinílico (B) que es 8% en moles o más,

una relación de masa (A/B) del copolímero de etileno alcohol vinílico (A) al copolímero de etileno alcohol vinílico (B) que es de 60/40 o más y 95/5 o menos, y

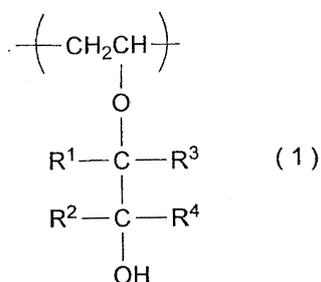
un contenido de aldehído insaturado (C) con respecto al contenido de resina que es de 0,01 ppm o más y menos de 100 ppm.

10 Debido a que contiene dos tipos de EVOH cada uno con un intervalo especificado de contenido de etileno y el aldehído insaturado (C) en cada cantidad especificada, la composición de resina según el aspecto de la presente invención exhibe marcas de flujo y coloración inhibidas en una operación a largo plazo, y es superior en propiedades de estiramiento por calor. En relación a la razón por la que la composición de resina consigue los efectos descritos anteriormente, se presume, por ejemplo, que las propiedades de estiramiento por calor se mejoran debido a que
15 contiene los dos tipos de EVOH, y a la incorporación en la misma del compuesto carbonílico insaturado (C) en una cantidad adecuada que cae dentro del intervalo antes mencionado lo que permite que las marcas de flujo sean inhibidas a través de los efectos de la reticulación.

La diferencia entre el punto de fusión del copolímero de etileno alcohol vinílico (A) y el punto de fusión del copolímero de etileno alcohol vinílico (B) es preferentemente de 15° C o más.

20 La composición de resina exhibe propiedades mejoradas de estiramiento por calor cuando los puntos de fusión de los dos tipos de EVOH muestran la diferencia descrita anteriormente.

El copolímero de etileno alcohol vinílico (B) tiene preferiblemente una unidad estructural representada por la siguiente fórmula (1), y un porcentaje de contenido de la unidad estructural con respecto a las unidades totales de alcohol vinílico que es preferiblemente 0,3% en moles o más y 40% en moles o menos.



25 En la fórmula (1), R¹, R², R³ y R⁴ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, en el que una parte o todos los átomos de hidrógeno incluido en el grupo hidrocarburo están no sustituidos u opcionalmente sustituidos con un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo carboxilo o un átomo de halógeno, y en la
30 que R¹ y R² representan opcionalmente una estructura de anillo mediante la unión entre sí.

Debido al copolímero de etileno alcohol vinílico (B) que tiene la unidad estructural especificada, la composición de resina exhibe además propiedades de estiramiento por calor mejoradas.

35 El aldehído insaturado (C) puede ser un aldehído insaturado alifático, o al menos uno seleccionado del grupo que consiste en crotonaldehído, 2,4-hexadienal y 2,4,6-octatrienal. Debido a que contienen el aldehído especificado como el compuesto de carbonilo insaturado (C), las composiciones de resina pueden exhibir además las marcas de flujo y coloración inhibidas en una operación de largo plazo mencionadas anteriormente, y es superior en las propiedades de estiramiento por calor.

Según otro aspecto de la presente invención, una lámina multicapa incluye:

una capa de barrera formada a partir de la composición de resina según un aspecto de la presente invención; y

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

Debido a la inclusión de la capa de barrera formada a partir de la composición de resina que presenta las características antes mencionadas, y de la capa de resina termoplástica, la lámina multicapa presenta características de apariencia y propiedades de estiramiento por calor superiores.

Según la lámina multicapa, la capa de barrera y la capa de resina termoplástica se laminan preferentemente mediante un procedimiento de modelado por coextrusión.

Debido a los dos tipos de capa que se laminan usando el proceso de moldeado por coextrusión la lámina multicapa puede ser producida fácil y fiablemente, de manera que se pueden lograr eficazmente las características de aspecto y las propiedades de estiramiento por calor superiores.

Según todavía otro aspecto de la presente invención, se puede formar un material de embalaje a partir de la lámina multicapa por moldeado según el otro aspecto de la presente invención mediante un proceso de estiramiento por calor.

Dado que el material de embalaje se forma usando la lámina multicapa mencionada anteriormente a través del proceso de moldeado especificado, el material de embalaje puede ser producido fácil y fiablemente, y exhibe características de aspecto superiores y marcas de flujo inhibidas superiores.

Además, según todavía otro aspecto de la presente invención, se forma un recipiente a partir del modelado de la lámina multicapa según otro aspecto de la presente invención utilizando un proceso de formación de vacío presión.

Dado que el recipiente se forma usando la lámina multicapa mencionada anteriormente a través del proceso de modelado especificado, el recipiente puede ser producido fácil y fiablemente y exhibe características de aspecto superiores e inhibe las marcas de flujo y además, en el recipiente, se mantiene la continuidad de la capa de composición de resina, dando como resultado propiedades superiores de barrera a los gases.

Como se ha explicado anteriormente, la composición de resina según un aspecto de la presente invención presenta marcas de flujo y coloración inhibidas en una operación a largo plazo, y es superior en propiedades de estiramiento por calor; Por lo tanto, la composición de resina permite que se moldeen productos conformados que exhiben características de aspecto superiores y marcas de flujo inhibidas. La lámina multicapa según otro aspecto de la presente invención exhibe características de apariencia superiores y propiedades de estiramiento por calor superiores. El material de embalaje según otro aspecto de la presente invención exhibe características de aspecto superiores e impide marcas de flujo. El recipiente según otro aspecto de la presente invención presenta características de aspecto y características de la marca de flujo superiores, y adicionalmente en el recipiente, se mantiene la continuidad de la capa de composición de resina, dando como resultado propiedades superiores de barrera a los gases. Por lo tanto, la composición de resina, la lámina multicapa, el material de embalaje y el recipiente se pueden utilizar adecuadamente como materiales superiores de embalaje en cuanto a características de aspecto, idoneidad para procesamiento secundario, y resistencia mecánica.

A continuación, se describirán formas de realización preferidas para llevar a cabo la presente invención, pero, la presente invención no está limitada por ellas. Además, a menos que se especifique de otra forma en particular, los materiales ejemplificados, se puede usar solos, o dos o más tipos de los mismos pueden usarse en combinación.

Composición de resina

Una composición de resina según una forma de realización de la presente invención contiene dos tipos de EVOH, EVOH (A) y EVOH (B) teniendo cada uno un contenido de etileno diferente, y un aldehído insaturado (C),

el valor obtenido sustrayendo el contenido de etileno del EVOH (A) del contenido de etileno del EVOH (b) es de 8% en moles o más,

la relación de masas (A/B) del EVOH (A) al EVOH (B) es de 60/40 o más y 95/5 o menos, y

el contenido del aldehído insaturado (C) con respecto al contenido de resina es de 0,01 ppm o más y menos de 100 ppm.

Nótese que el "contenido de resina" significa el total de los componentes de resina incluyendo el EVOH (A) y el EVOH (B) así como otra resina que pueda estar contenida como un componente opcional descrito más adelante.

Además, la composición de resina puede contener un componente opcional tal como un compuesto de boro, un compuesto de polieno conjugado, ácido acético y/o una sal de ácido acético y un compuesto de fósforo, dentro de un intervalo que no conduzca a la degradación de los efectos de la presente invención. A continuación, se describirá cada componente.

EVOH (A)

El EVOH (A) es un copolímero de etileno alcohol vinílico obtenido saponificando un copolímero de etileno éster vinílico.

El contenido de etileno del EVOH (A) es de 20% en moles o más y 50% en moles o menos, preferiblemente 24% en moles o más y 45% en moles o menos, más preferiblemente 27% en moles o más y 42% en moles o menos, y todavía más preferiblemente 27% en moles o más y 38% en moles o menos. Cuando el contenido de etileno es

menor que el límite inferior, la gelificación de la composición de resina puede probablemente ocurrir debido a la disminución de la estabilidad térmica en el moldeado en fusión, lo que conduce a que se puedan generar defectos tales como rayas y ojos de pez. En particular, cuando se realiza una operación durante un periodo de tiempo prolongado en condiciones que implican una temperatura más alta o una velocidad mayor que la general de extrusión en fusión, es muy probable que ocurra la gelificación de la composición de resina. Por otra parte, cuando el contenido de etileno es mayor que el límite superior, las propiedades de barrera a varios tipos de gases de la composición de resina pueden deteriorarse y las características inherentes del EVOH pueden no mantenerse.

El límite inferior del grado de saponificación de la unidad de éster vinílico en el EVOH (A) es típicamente de 85% o más, preferiblemente 90% en moles, más preferiblemente 95% en moles, todavía más preferiblemente 98% en moles, y aún más preferiblemente 99% en moles. Cuando el grado de saponificación es inferior al límite más bajo, la estabilidad térmica de la composición de resina puede ser insuficiente.

Un éster vinílico típico usado para producir el EVOH (A) se ejemplifica por el acetato de vinilo, sin embargo, en adición a este pueden usarse otros ésteres de vinilo de ácidos grasos tal como el propionato de vinilo y pivalato de vinilo.

El EVOH (A) puede producirse por polimerización de etileno y éster vinílico; sin embargo, en adición a ellos, puede además usarse un compuesto de vinil silano como un componente del copolímero. El contenido porcentual de una unidad derivada del compuesto de vinil silano en el EVOH (A) con respecto al total de las unidades estructurales que constituyen el EVOH (A) es típicamente de 0,0002% en moles a 0,2% en moles.

Ejemplos del compuesto de vinil silano incluyen vinil trimetoxilano, vinil trietoxisilano, vinil(β -metoxietoxi) silano, y γ -metacriloxipropilmetoxi silano. De estos, el viniltrimetoxi silano y viniltriethoxi silano son preferidos.

Además, en la producción del EVOH (A), pueden usarse otro(s) monómero(s) exceptuando el etileno, el éster vinílico y el compuesto de vinil silano como un componente del copolímero, dentro de un intervalo que no conduzca al impedimento de los efectos de la presente invención.

Ejemplos de otros monómeros incluyen:

hidrocarburos no saturados tales como propileno y butileno; ácidos carboxílicos no saturados o ésteres de los mismos tales como ácido (meta)acrílico, (meta)acrilato de metilo y (meta)acrilato de etilo; y vinilpirrolidonas tal como N-vinilpirrolidona.

EVOH (B)

El EVOH (B) es un copolímero de etileno alcohol vinílico obtenido por saponificación de un copolímero de etileno éster vinílico, similar al EVOH (A)

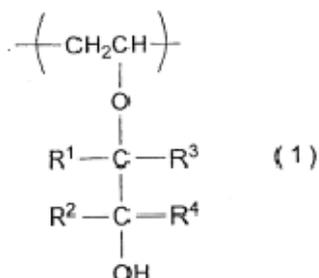
El contenido de etileno del EVOH (B) es de 30% en moles o más y 60% en moles o menos, preferiblemente 35% en moles o más y 55% en mole o menos, y más preferiblemente 38% en moles o más y 52% en moles o menos. Cuando el contenido de etileno es menor que el límite inferior, los efectos de la composición de resina en términos de flexibilidad, capacidad de procesamiento secundario y propiedades de estiramiento por calor pueden no conseguirse satisfactoriamente. Por otra parte, cuando el contenido de etileno es mayor que el límite superior, las propiedades de barrera frente a varios tipos de gases de la composición de resina pueden deteriorarse.

El límite inferior del grado de saponificación de la unidad de éster vinílico en el EVOH (B) es preferiblemente de 85% en moles, más preferiblemente 90% en moles, aún más preferiblemente 95% en moles, y particularmente preferiblemente 99% en moles. Además, el límite superior del grado de saponificación es preferiblemente de 99,99% en moles, más preferiblemente 99,98% en moles, y aún más preferiblemente 99,95% en moles. Cuando el grado de saponificación del EVOH (B) está dentro del intervalo anterior, las propiedades de estiramiento por calor de la composición de resina pueden mejorarse adicionalmente sin deteriorar las propiedades de estabilidad térmica y de barrera a los gases. Cuando el grado de saponificación es menor que el límite inferior, puede producirse una estabilidad térmica insuficiente de la composición de resina. Cuando el grado de saponificación es mayor que el límite superior, puede aumentarse el periodo de tiempo requerido para la saponificación y, por lo tanto, la productividad del EVOH (B) puede deteriorarse.

Además, el tipo de éster vinílico que puede usarse en la producción, así como el componente de copolímero que puede ser usado y la cantidad del mismo son similares a aquellos para el EVOH (A).

A la luz de mejorar la flexibilidad, las características de procesamiento secundario y las propiedades de estiramiento por calor de la composición de resina, el EVOH (B) puede ser un copolímero de etileno alcohol vinílico modificado (en lo sucesivo, puede abreviarse como "EVOH modificado"). El EVOH modificado se ejemplifica por EVOHs que tienen la unidad estructural (I) representada por la siguiente fórmula (1). El límite inferior del porcentaje de contenido de la unidad estructural (I) con respecto al total de unidades de alcohol vinílico que constituyen el EVOH (B) es preferiblemente de 0,3% en moles, más preferiblemente de 0,5% en moles, aún más preferiblemente de 1% en moles, y de forma especialmente preferente 1,5% en moles. Por otra parte, el límite superior del porcentaje de

contenido de la unidad estructural (I) es preferiblemente de 40% en moles, más preferiblemente 20% en moles, aún más preferiblemente 15% en moles, y particularmente preferentemente 10% en moles. Es de señalar que la unidad de alcohol de vinilo que constituye el EVOH como ha sido referida significa una unidad estructural representada por -CH₂CH(OH)- y una unidad estructural en la que el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo de esta unidad estructural es sustituido con otro grupo.



En la fórmula anterior (1), R¹, R², R³ y R⁴ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, en la que una parte o todos los átomos de hidrógeno incluidos en el grupo hidrocarburo son opcionalmente sustituidos o no sustituidos con un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo carboxilo o un átomo de halógeno, y en la que R¹ y R² representan opcionalmente una estructura de anillo mediante la unión entre sí.

Aunque el método para producir el EVOH modificado no está particularmente limitado, el método está ejemplificado por un método en el que el EVOH se hace reaccionar con un compuesto epoxi que tiene un peso molecular de 500 o menos para obtener el EVOH modificado. El EVOH usado como material básico para el EVOH modificado puede ser un EVOH similar al EVOH anteriormente mencionado.

El compuesto epoxi que tiene un peso molecular de 500 o menos es preferiblemente un compuesto epoxi que tiene de 2 a 8 átomos de carbono. A la luz de la facilidad de manipulación del compuesto y de la reactividad con el EVOH, se prefiere más un compuesto epoxi que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y se prefiere todavía más un compuesto epoxi que tiene de 2 a 4 átomos de carbono. De éstos, el compuesto epoxi que tiene un peso molecular de 500 o menos es preferiblemente 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano, epoxipropano, epoxietano y glicidol, y más preferiblemente epoxipropano y glicidol a la vista de la reactividad con el EVOH, y las propiedades de barrera de gas del EVOH (B) resultante.

El límite inferior del valor obtenido restando el contenido de etileno del EVOH (A) del contenido en etileno del EVOH (B) es de 8% en moles, preferiblemente 12% en moles, más preferiblemente 15% en moles, y aún más preferiblemente 18% en moles. Además, el límite superior del valor mencionado anteriormente es preferiblemente de 40% en moles, más preferiblemente 30% en moles, y aún más preferiblemente 20% en moles. Cuando la diferencia entre el contenido de etileno del EVOH (A) y el contenido de etileno del EVOH (B) es menor que el límite inferior, las propiedades de estiramiento por calor de la composición de resina pueden ser insuficientes. Por el contrario, cuando la diferencia entre el contenido de etileno es mayor que el límite superior, los efectos inhibidores de las marcas de flujo de la composición de resina en una operación a largo plazo pueden ser insuficientes.

El límite inferior de la diferencia entre el punto de fusión del EVOH (A) y el punto de fusión del EVOH (B) es preferiblemente de 12° C y más preferiblemente 14° C, aún más preferiblemente 15° C, y particularmente preferible 22° C. El límite superior de la diferencia entre el punto de fusión del EVOH (A) y el punto de fusión del EVOH (B) es preferiblemente 80° C, más preferiblemente 40° C, todavía más preferiblemente 34° C, y particularmente preferiblemente 28° C. Cuando la diferencia entre los puntos de fusión es menor que el límite inferior, las propiedades de estiramiento por calor de la composición de resina pueden ser insuficientes. Por el contrario, cuando la diferencia entre los puntos de fusión es mayor que el límite superior, los efectos inhibidores de la marca de flujo de la composición de resina en una operación a largo plazo pueden ser insuficientes.

En cuanto al contenido de EVOH (A) y EVOH (B) en la composición de resina, el límite inferior de la relación de masa (A/B) del EVOH (A) al EVOH (B) es de 60/40, preferiblemente 65/35, y más preferiblemente 70/30. Además, el límite superior de la relación de masa es de 95/5, preferiblemente 90/10, y más preferiblemente 85/15. Cuando la relación de masa es menor que el límite inferior, las propiedades de barrera frente a varios tipos de gases y la resistencia al aceite de la composición de resina pueden deteriorarse. Por otra parte, cuando la relación de masa es mayor que el límite superior, la flexibilidad, las propiedades de estiramiento por calor y la capacidad de procesamiento secundario de la composición de resina pueden deteriorarse.

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

Aldehído insaturado (C)

La composición de resina contiene el aldehído insaturado (C). El aldehído insaturado (C) es un aldehído que tiene un doble enlace carbono-carbono o un triple enlace carbono-carbono en su molécula. Debido al contenido de aldehído insaturado (C), la composición de resina puede inhibir la generación de marcas de flujo en una operación a largo plazo, y consecuentemente los artículos moldeados obtenidos exhiben características de apariencia superiores.

Aunque la razón por la que debido a contener el aldehído insaturado (C), la composición de resina puede inhibir la generación de ojos de pez, geles, y brechas causadas por el moldeado por fusión no está necesariamente clara, se asume, por ejemplo que: ya que el aldehído insaturado (C) tiende a ser oxidado más rápidamente que el EVOH (A) y el EVOH (B), el aldehído insaturado (C) se oxida más preferentemente que el EVOH (A) y el EVOH (B), y como resultado, la generación de ojos de pez, geles, y brechas las cuales se presume que son causadas por la degradación oxidativa del EVOH (A) y EVOH (B) en la fusión por calor está inhibida.

Ejemplos de aldehído insaturado (C) incluyen aldehídos alifáticos insaturados que tienen un doble enlace 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 triple enlace carbono carbono tal como propionaldehído, 2-buten-1-al y 2-pentin-1-al; y aldehídos insaturados aromáticos tal como benzaldehído y fenetilaldehído. De estos, los aldehídos insaturados alifáticos son preferidos, los aldehídos alifáticos insaturados lineales o ramificados que tienen un doble enlace carbono carbono son más preferidos y es/son aún más preferidos al menos uno seleccionado del grupo que consiste en crotonaldehído, 2,4-hexadienal y 2,4,6-octatrienal. De ellos, crotonaldehído que tiene un punto de ebullición de 100° C y que tiene una gran solubilidad en agua es particularmente preferido por la facilidad de eliminación del exceso, o adición del suministro según necesidad en una etapa de lavado y/o una etapa de secado, por ejemplo, de un proceso de producción del EVOH. El aldehído insaturado (C) tiene preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, y aún más preferiblemente 4, 6 u 8 átomos de carbono, incluyendo el átomo de carbono con el resto aldehído.

El contenido de aldehído insaturado (C) con respecto al contenido de resina es de 0,01 ppm o más preferiblemente 0,05 ppm o más, más preferiblemente 0,1 ppm o más, aún más preferiblemente 0,15 ppm o más, y particularmente preferible 0,2 ppm o más. Por otra parte, el contenido de aldehído insaturado (C) con respecto al contenido de resina es de menos de 100 ppm, preferiblemente 95 ppm o menos, más preferiblemente 50 ppm o menos, todavía más preferiblemente 30 ppm o menos, y particularmente preferiblemente 20 ppm o menos. Cuando el contenido es menos que el límite inferior, el efecto inhibitorio de las marcas de flujo de la composición de resina en una operación a largo plazo puede ser insuficiente. Por el contrario, cuando el contenido es más que el límite superior, la reticulación de la composición de resina causada por el aldehído insaturado (C) es probable que ocurra significativamente causando la generación de geles y semillas, y coloración de la composición de resina. El contenido del aldehído insaturado (C) en la composición de resina 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 componente de resina, y más específicamente, la proporción de aldehído insaturado (C) con respecto al contenido de resina en la composición de resina seca.

Componentes opcionales

Compuesto de boro

La composición de resina puede además contener un compuesto de boro. Cuando la composición de resina contiene además el compuesto de boro, la gelificación es menos probable que ocurra en el modelado por fusión, y una fluctuación de torsión de una máquina de modelado de extrusión puede suprimirse, lo que resulta en una mejora de las características de apariencia de los artículos moldeados resultantes.

Ejemplos del compuesto de boro incluyen:

ácidos bóricos tales como el ácido ortobórico, ácido metabórico y ácido tetraborico;

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

sales de ácido bórico tales como las sales de metales alcalinos o sales de metales alcalinotérreos de los ácidos bóricos antes mencionados, y bórax; y

hidruros de boro.

De éstos, los ácidos bóricos son los preferidos, y el ácido ortobórico es más preferido.

El contenido del compuesto de boro en la composición de resina es preferiblemente de 100 ppm o más y 5.000 ppm o menos, más preferiblemente 100 ppm o más y 4.000 ppm o menos, y aún más preferiblemente 150 ppm o más y 3.000 ppm o menos. Cuando el contenido del compuesto de boro está dentro de los intervalos anteriores, una

fluctuación del par de torsión de una máquina de modelado por extrusión en fusión por calor del proceso de producción puede ser más eficazmente suprimida. Por otro lado cuando el contenido del compuesto de boro es menor de 100 ppm los efectos descritos anteriormente pueden no ser suficientemente conseguidos, mientras que cuando el contenido de boro es mayor de 5.000 ppm, es probable que se produzca la gelificación de la composición de resina y, por consiguiente, el aspecto puede ser insuficiente.

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 modelado por fusión puede ser inhibida, y así la coloración y la generación de defectos tales como los ojos de pez pueden ser además inhibidos, de manera que puedan obtenerse artículos moldeados, tal como recipientes, con características de apariencia superiores y las marcas de flujo generadas en las operaciones a largo plazo puedan ser inhibidas

El compuesto de polieno conjugado al que se refiere la presente memoria significa un compuesto que tiene un doble enlace conjugado, como se hace referencia en general, por ejemplo, a un compuesto que tiene una estructura en la que dos o más dobles enlaces carbono carbono están conjugados. El compuesto de polieno conjugado puede ser un dieno conjugado que incluye dos dobles enlaces envueltos en la conjugación, un trieno conjugado que incluye tres dobles enlaces envueltos en la conjugación o un polieno conjugado que incluye cuatro o más dobles enlaces envueltos en la conjugación. Además, el doble enlace conjugado puede estar presente en un número múltiple en una sola molécula sin estar conjugados entre sí. Por ejemplo, los compuestos que tienen tres estructuras de trieno conjugadas en la misma molécula, tal como aceite de tung, también pueden incluirse en el compuesto de polieno conjugado.

El compuesto de polieno conjugado tiene preferiblemente 7 o menos enlaces dobles conjugados. Cuando la composición de resina contiene un compuesto de polieno conjugado que tiene 8 o más dobles enlaces conjugados, es muy probable que se produzca la coloración del artículo moldeado. El compuesto de polieno conjugado tiene preferiblemente de 4 a 30 átomos de carbono, y más preferiblemente de 4 a 10 átomos de carbono.

El compuesto de polieno conjugado puede incluir, además del doble enlace conjugado, otros grupos funcionales tal como un grupo carboxílico y una sal del mismo, un grupo hidroxilo, un grupo éster, un grupo carbonilo, un grupo éter, un grupo amino, un grupo imino, un grupo amido, un grupo ciano, un grupo diazo, un grupo nitro, un grupo de ácido sulfónico, y una sal del mismo, un grupo sulfonilo, un grupo sulfóxido, un grupo sulfuro, un grupo tiol, un grupo de ácido fosfórico y una sal del mismo, un grupo fenilo, un átomo de halógeno, un doble enlace, y un triple enlace.

Ejemplos del compuesto de polieno conjugado incluyen:

compuestos de dieno conjugados 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 conjugados tales como 1,3,5-hexatrieno, ácido 2,4,6-octatrieno-1-carboxílico, ácido eleosteárico, aceite de tung y colestiferol; y

compuestos de polieno conjugados tales como ciclooctatetraeno, ácido 2,4,6,8-decatetraeno-1-carboxílico, retinol y ácido retinoico. Los compuestos de polieno conjugados pueden ser usados de ambas formas solos o dos o más tipos de los mismos pueden ser usados en combinación.

De estos, el ácido sórbico, los ésteres de ácido sórbico, las sales de ácido sórbico, mirceno y una mezcla de cualquiera de dos o más tipos de los mismos son preferidos, y el ácido sórbico, las sales de ácido sórbico y una mezcla de los mismos son más preferidos. El ácido sórbico, las sales de ácido sórbico y una mezcla de los mismos exhiben efectos de supresión mayor sobre la oxidación degradativa a altas temperaturas y son preferidos también a la vista de sus propiedades higiénicas y su disponibilidad ya que industrialmente son ampliamente usados también como aditivo alimentario.

El peso molecular del compuesto de polieno conjugado es preferiblemente de 1.000 o menos, preferiblemente 500 o menos, y más preferiblemente 300 o menos. Cuando el peso molecular del compuesto de polieno conjugado es superior a 1.000, el estado de dispersión del compuesto de polieno conjugado en el EVOH (A) y EVOH (B) puede ser inferior y el aspecto después del modelado por fusión puede ser desfavorable.

El contenido del compuesto de polieno conjugado es preferiblemente de 0,01 ppm o más y 1.000 ppm o menos, más preferiblemente 0,1 ppm o más y 1000 ppm o menos, todavía más preferiblemente 0,5 ppm o más y 800 ppm o menos y particularmente preferiblemente 1 ppm o más y 500 ppm o menos. En la composición de resina cuando el

5 contenido del compuesto de polieno conjugado es menor de 0,01 ppm, el efecto de suprimir la degradación oxidativa en el modelado por fusión puede no ser suficientemente alcanzado. Por otra parte, cuando el contenido del compuesto de polieno conjugado es mayor de 1.000 ppm, la gelificación de la composición de resina puede acelerarse; por lo tanto es muy probable que se encuentren características de apariencia desfavorables en los artículos moldeados.

10 El documento de solicitud de patente japonesa JP H09-71620 A describe que cuando se añade un compuesto de polieno conjugado en una etapa después de la etapa de polimerización, puede obtenerse una composición de resina que contiene menos semillas gelatinosas generadas en el modelado; sin embargo, en la presente invención, puesto que el aldehído insaturado (C) está también añadido además del compuesto de polieno conjugado, la coloración y la generación de defectos tales como ojos de pescado se puede inhibir aún más, lo que lleva a una mejora de las características de apariencia de los artículos formados, y, además, puede obtenerse una composición de resina que también exhibe una facilidad superior de trabajo a largo plazo.

Ácido acético y/o sal de ácido acético

15 La composición de resina puede contener ácido acético y/o una sal de ácido acético. Cuando la composición de resina además contiene ácido acético y/o una sal de ácido acético, puede prevenirse la coloración del producto después del modelado de fusión, y por tanto las características de apariencia de los artículos moldeados obtenidos pueden mejorarse.

En cuanto al ácido acético y/o la sal de ácido acético, ambos el ácido acético y la sal de ácido acético se usan preferiblemente, y ambos el ácido acético y el acetato de sodio son más preferiblemente usados.

20 El contenido de ácido acético y/o la sal de ácido acético es preferiblemente de 50 ppm o más y 1.000 ppm o menos, más preferiblemente 100 ppm o más y 1.000 ppm o menos, todavía más preferible 150 ppm o más y 500 ppm o menos, y particularmente preferiblemente 200 ppm o más y 400 ppm o menos. Cuando el contenido de ácido acético y/o la sal de ácido acético es menor de 50 ppm, no puede conseguirse un efecto preventivo sobre la coloración; por lo tanto, las características de apariencia pueden ser insuficientes debido a que amarillea. Por otra parte, cuando el contenido de ácido acético y/o la sal de ácido acético es mayor de 1.000 ppm, es probable que ocurra la gelificación en el modelado de fusión, particularmente en el modelado de fusión en un periodo de tiempo largo, y de esta forma la apariencia puede ser desfavorable.

Compuesto de fósforo

30 La composición de resina puede además contener un compuesto de fósforo. Cuando la composición de resina contiene además el compuesto de fósforo, la coloración y la generación de defectos tal como geles y semillas pueden además inhibirse, y así las características de apariencia puede ser mejoradas.

Ejemplos de los compuestos de fósforo incluyen varios tipos de ácidos fosfóricos tales como ácido fosfórico y ácido fosforoso, y fosfato.

35 El fosfato puede estar en cualquier forma de sal de fosfato monobásico, sal de fosfato dibásico y una sal de fosfato tribásico. Además, las especies catiónicas contenidas en el fosfato no están particularmente limitadas, y las sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo son preferidas. De estas, el fosfato diácido de sodio, el fosfato diácido de potasio, el fosfato ácido de disodio, y el fosfato ácido de dipotasio son las más preferidas y el fosfato diácido de sodio y el fosfato ácido de dipotasio son aún más preferidas.

40 El contenido del compuesto de fósforo es preferiblemente de 1 ppm o más y 200 ppm o menos, más preferiblemente 2 ppm o más y 200 ppm o menos, aún más preferiblemente 3 ppm o más y 150 ppm o menos, y particularmente preferible 5 ppm o más y 100 ppm o menos. Cuando el contenido del compuesto de fósforo en la composición de resina es de menos de 1 ppm, o es más de 200 ppm, la estabilidad térmica puede deteriorarse en el proceso de producción, y así la coloración y la generación de geles y semillas pueden probablemente ocurrir, lo que puede conducir a características de apariencia insuficientes. Nótese que el contenido del compuesto de fósforo es un valor derivado en términos de un equivalente del elemento de fósforo.

Otros componentes opcionales

50 La composición de resina puede contener un metal alcalino como otro componente opcional, dentro de un intervalo que no conduce al impedimento de los efectos de la presente invención. Ejemplos de una sal de metal alcalino incluyen litio, sodio, y potasio. Además, el metal alcalino puede estar contenido en la forma de una sal de metal alcalino. Ejemplos de sales de metal alcalino incluyen sales de ácidos carboxílicos alifáticos, sales de ácidos carboxílicos aromáticos y complejos metálicos de un metal monovalente. Ejemplos específicos incluyen el acetato de sodio, acetato de potasio, estearato de sodio, estearato de potasio, y sales de sodio del ácido etilendiaminotetracético. De estos, se prefieren el acetato de sodio y acetato de potasio. El contenido de metal alcalino en la composición de resina que contiene EVOH es preferiblemente de 20 a 1000 ppm y más preferiblemente de 50 a 500 ppm.

- La composición de resina puede contener, como otro componente adicional, un antioxidante, un absorbente de UV, un plastificante, un agente antiestático, un lubricante, un colorante, un relleno, un estabilizador del calor, otra resina, una sal de metal de ácido carboxílico alifático superior, y un compuesto de hidrotalcita, así como el antes mencionado metal alcalino. La composición de resina que contiene EVOH puede contener uno, o dos o más tipos de estos componentes opcionales, y el contenido de los componente(s) opcionales es 1% en masa o menos en total.
- 5 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.
- Ejemplos de absorbente de UV incluye
- 10 2-ciano-3,3'-difetilacrilato 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-octoxibenzofenona.
- Ejemplos de plastificantes incluyen el ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dioctilo, ceras, parafinas líquidas, y ésteres de ácido fosfórico.
- 15 Ejemplos de agentes antiestáticos incluyen el monoestearato de pentaeritrol, monopalmitato de sorbitano, poliolefinas sulfatadas, óxidos de polietileno, y Carbowax (nombre registrado).
- Ejemplos del lubricante incluye la bisestearamida de etileno y estearato de butilo.
- Ejemplos de colorantes incluye el negro de carbón, ftalocianina, quinacridona, indolina, pigmentos azo, y colcórar.
- Ejemplos de relleno incluyen fibras de vidrio, wollastonita, silicato de calcio, talco, y montmorillonita.
- 20 Ejemplos de estabilizadores del calor incluyen compuestos de fenoles impedidos y compuestos de amina impedidos.
- Ejemplos de otras resinas incluyen poliamidas y poliolefinas.
- Ejemplos de sales de metal de ácidos carboxílicos alifáticos superiores incluyen el estearato de calcio y estearato de magnesio.
- 25 Debe notarse que para prevenir la generación de geles, uno o dos o más tipos del compuesto de hidrotalcita, el estabilizador de calor del fenol impedido, el estabilizador de calor de la amina impedida y la sal de metal de ácido carboxílico alifático superior pueden ser añadidos en una cantidad de 0,01 a 1% en masa.
- Método de producción de la composición de resina
- El método de producción de la composición de resina no está particularmente limitado siempre que el EVOH (A), el EVOH (B) y el aldehído insaturado (C) puedan ser homogéneamente mezclados.
- 30 En un método de producción del copolímero de etileno alcohol vinílico se incluye:
- (1) copolimerización de etileno con un éster de vinilo; y
- (2) saponificación del copolímero obtenido en la etapa (1),
- el procedimiento para mezclar homogéneamente el aldehído insaturado (C) en la composición de resina en el contenido especificado con respecto al contenido de resina puede ejemplarizarse mediante lo siguiente:
- 35 un procedimiento en el que se añade una cantidad especificada de aldehído insaturado (C) en el paso (1);
- un procedimiento en el que se añade la cantidad especificada de aldehído insaturado (C) en el paso (2);
- un procedimiento en el que se añade una cantidad especificada del aldehído insaturado (C) al EVOH obtenido en la etapa (2);
- 40 un procedimiento en el que la cantidad de aldehído insaturado (C) que puede estar formado como producto de degradación de un monómero tal como etileno y un éster vinílico se ajusta para regular varios tipos de condiciones tales como la cantidad de monómero, el tipo y la cantidad de un iniciador de la polimerización, la temperatura de la polimerización y el tiempo de la polimerización en la etapa (1);
- 45 un procedimiento en el que la cantidad de aldehído insaturado (C) que puede estar formado a través de la degradación de la cadena de polimerización se ajusta mediante la regulación de varios 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 de vinilo en la etapa (2); y

un procedimiento en que los procedimientos anteriores mencionados se emplean en combinación.

Debe notarse que cuando se emplea el procedimiento en el que se añade una cantidad específica de aldehído insaturado (C) que es añadido en la etapa (1), o el procedimiento en el que se añade una cantidad específica de aldehído insaturado (C) que es añadido en la etapa (2), es necesario para la adición que sea llevada a cabo dentro del intervalo que no conduce a la inhibición de la reacción de polimerización en la etapa (1) o la reacción de saponificación en la etapa (2).

5

De estos procedimientos, a la vista de la facilidad de regular el contenido de aldehído insaturado (C) en la composición de resina, se prefiere el procedimiento en que se añade una cantidad específica de aldehído insaturado (C al EVOH obtenido en la etapa (2).

10

El procedimiento para añadir una cantidad específica del aldehído insaturado (C) al EVOH se ejemplariza por:

el procedimiento en el que una cantidad específica de aldehído insaturado (C) se añade solamente al EVOH (A), por medio de lo cual se ajusta la cantidad en la composición final;

el procedimiento en el que una cantidad específica del aldehído insaturado (C) se añade solamente al EVOH (B), por medio de lo cual se ajusta la cantidad en la composición final; y

15

el procedimiento en el que una cantidad específica del aldehído insaturado (C) se añade tanto al EVOAH (A) como al EVOH (B), por medio de lo cual se ajusta la cantidad en la composición final. De estos, a la vista del manejo apropiado, es más preferido el procedimiento en el que una cantidad específica del aldehído insaturado (C) se añade solamente al EVOH (A) o solamente al EVOH (B).

El procedimiento para añadir una cantidad específica del aldehído insaturado (C) al EVOH se ejemplifica por:

20

el procedimiento en el que la granulación se lleva a cabo después de mezclar el aldehído insaturado (C) con el EVOH antes para dar gránulos;

el procedimiento en el que se impregna con el aldehído insaturado (C) una hebra obtenida por deposición de la pasta después de la saponificación del copolímero de etileno éster de vinilo;

25

el procedimiento en el que la hebra obtenida por deposición se impregna con el aldehído insaturado (C) después de cortar la hebra.

el procedimiento en el que el aldehído insaturado (C) se añade a una solución de virutas redisueltas de la composición de resina seca;

el procedimiento en el que una mezcla de los dos componentes de EVOH y el aldehído insaturado (C) se funden mezclados;

30

el procedimiento en el cual se alimenta el aldehído insaturado (C) para estar contenido en el EVOH fundido durante la extrusión; y

el procedimiento en el que se produce una mezcla madre mediante la mezcla de una alta concentración del aldehído insaturado (C) con una parte del EVOH y se granula la mezcla, la mezcla madre se mezcla con el EVOH en seco y la mezcla es amasada fundida.

35

De estos, se prefiere el procedimiento en el que la granulación se lleva a cabo después de mezclar el aldehído insaturado (C) con el EVOH primero para producir los gránulos a la luz de la posibilidad de dispersar más homogéneamente una pequeña cantidad del aldehído insaturado (C) en el EVOH. Específicamente, el aldehído insaturado (C) se añade a una solución preparada por disolución del EVOH en un buen disolvente tal como un disolvente mixto de agua y metanol, y así la solución de la mezcla resultante es extruida en un disolvente pobre a través de una boquilla para permitir la deposición y/o coagulación, seguido de lavado y/o secado de la misma, por medio de lo cual pueden obtenerse gránulos que incluyen el aldehído insaturado (C) homogéneamente mezclado con el EVOH.

40

El procedimiento para permitir la incorporación de cada componente distinto del aldehído insaturado (C) en la composición de resina se ejemplifica por:

45

mezclar los gránulos con cada componente, seguido del amasado en estado fundido;

mezclar cada componente junto con el aldehído insaturado (C) en la preparación de los gránulos; y

sumergir los gránulos en una solución que contiene cada componente. Es de señalar que se pueden emplear para la mezcla un mezclador de cinta, un mezclador de alta velocidad, una amasadora-extrusora, un rodillo de mezclado, un extrusor, un mezclador intensivo.

Producto moldeado

La composición de resina se moldea como varios tipos de productos moldeados tales como películas, láminas, recipientes, tubos, mangueras, fibras, y materiales de embalaje por medio del moldeo por fusión. Ejemplos del proceso de moldeo por fusión incluyen el moldeo por extrusión, extrusión por inflación, moldeo por soplado, hilatura por fusión, moldeo por inyección, y moldeo por soplado e inyección. La temperatura del moldeo por fundido puede variar dependiendo del punto de fusión del EVOH (A), y del punto de fusión del EVOH (B), pero es preferiblemente de 150° C a 270° C.

Los artículos moldeados obtenidos por medio del moldeo por fundido pueden ser sometidos a un proceso secundario de moldeo tal como un proceso de doblado, moldeo a vacío, moldeo por soplado, y moldeo por presión, como se necesite, para proporcionar los artículos moldeados requeridos, tales como recipientes.

Aunque el artículo moldeado puede ser un artículo moldeado que tiene una estructura de una sola capa constituida con solamente una capa de barrera formada a partir de la composición de resina (en adelante, puede ser también referida como "capa de barrera"), el artículo moldeado tiene preferiblemente 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 en las funciones del mismo.

Ejemplos de un artículo moldeado que tiene una estructura multicapa incluyen láminas multicapa, tubos multicapa, y fibras multicapa.

La otra capa que constituye el artículo moldeado con la estructura multicapa mencionada anteriormente es preferiblemente, 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, el artículo moldeado exhibe características de apariencia superior y propiedades de estiramiento por el calor superiores.

Ejemplos de las resinas preferidas para formar la capa de resina termoplástica incluyen:

polietilenos de alta densidad, de densidad media o de baja densidad;

polietilenos preparados por copolimerización con acetato de vinilo, un éster de ácido acrílico, o una α -olefina tal como buteno y hexeno;

resinas ionómeras;

homopolímeros de polipropileno;

polipropilenos preparados por medio de copolimerización con una α -olefina tales como etileno, buteno y hexeno;

poliolefinas tales como polipropilenos modificados obtenidos mediante la mezcla de un polímero de caucho en polipropilenos;

resinas obtenidas por la adición o injerto de anhídrido maleico a estas resinas; y

resinas de poliamidas, resinas de poliéster, resinas de poliestirenos, resinas de cloruros de polivinilo, resinas acrílicas, resinas de poliuretanos, resinas de policarbonatos, y resinas de acetatos de polivinilo.

De estas, como la resina formadora de la capa de resina termoplástica, se prefieren los polietilenos, polipropilenos, resinas de poliamida y resinas de poliéster.

Aunque la estructura de capas del artículo moldeado que tiene una estructura multicapa no está particularmente limitada, a la luz de la capacidad de moldeo y el costo, ejemplos de una típica estructura en capas incluyen las que tienen: una capa de resina termoplástica / capa de barrera / capa de resina termoplástica; una capa de barrera / capa de resina adhesiva / capa de resina termoplástica; y una capa de resina termoplástica / capa de resina adhesiva / capa de barrera / capa de resina adhesiva / capa de resina termoplástica. De estas estructuras de capa, la estructura de capa que tiene una capa de resina termoplástica / capa de barrera / capa de resina termoplástica; o una capa de resina termoplástica / capa de resina adhesiva / capa de barrera / capa de resina adhesiva / capa de resina termoplástica son las preferidas. En un caso donde se proporcionan las capas de resina termoplástica en los dos lados exteriores de la capa de barrera, respectivamente, las capas de resina termoplástica proporcionadas como dos capas exteriores pueden estar formadas de resinas diferentes la una de la otra, o pueden estar formadas de una resina idéntica.

Aunque el método para producir el artículo moldeado que tiene una estructura multicapa no está particularmente limitado, ejemplos del mismo incluyen un procedimiento de laminación por extrusión, un procedimiento de laminación en seco, un procedimiento de moldeo de extrusión soplada, un procedimiento de laminación de coextrusión, un procedimiento de moldeo de coextrusión, un procedimiento de moldeo de tubo de coextrusión, un procedimiento de moldeo por soplado de coextrusión, un procedimiento de moldeo de inyección conjunta, y un procedimiento de recubrimiento en solución.

De estos, el método para producir la lámina multicapa es preferiblemente el procedimiento de laminación por coextrusión o el procedimiento de moldeado por coextrusión, y más preferiblemente el procedimiento de moldeado por coextrusión. Cuando la capa de barrera y la capa de resina termoplástica se laminan por cualquiera de dichos procedimientos, la lámina multicapa puede ser producida de forma fácil y fiable, poseyendo la lámina multicapa unas características de apariencia superior y propiedades de estiramiento por calor superiores.

Ejemplos de un procedimiento para formar, además, un artículo moldeado usando la lámina multicapa incluyen un procedimiento de estiramiento por calor, un procedimiento de formación al vacío, un procedimiento de formación a presión, un procedimiento de formación de presión al vacío, y un procedimiento de moldeado por soplado. Estos procedimientos de formación/moldeado se llevan a cabo típicamente a una temperatura comprendida en el intervalo del punto de fusión del EVOH o menor. De estos, se prefieren el procedimiento de estiramiento por calor y el procedimiento de formación de presión al vacío. En el procedimiento de estiramiento por calor, la lámina multicapa se calienta, y luego se estira a lo largo de una dirección o de varias direcciones para lograr el moldeado. En el procedimiento de formación de presión al vacío, la lámina multicapa se calienta, y se moldea utilizando una combinación de vacío y presión. A modo de ejemplo del artículo moldeado, se puede producir fácilmente y de forma fiable un material de embalaje formado a partir de la lámina multicapa antes mencionada usando el proceso de estiramiento por calor, y, además, puede presentar características de apariencia superiores e inhibición de las marcas de flujo. Un recipiente obtenido por medio de la lámina multicapa antes mencionada usando el procedimiento de formación de presión al vacío se puede producir de forma fácil y fiable, y, además, puede presentar características de apariencia superiores e inhibición de las marcas de flujo. Además, se puede mantener la continuidad de la capa de composición de resina, y por lo tanto el recipiente puede presentar propiedades de barrera de gas superiores.

En el caso del procedimiento de estiramiento por calor, la resina termoplástica que se puede usar es preferiblemente estirable a un intervalo de temperatura de estiramiento que satisface la siguiente desigualdad (2).

$$X - 110 \leq Y \leq X - 10 \quad (2)$$

En la desigualdad anterior (2), X representa el punto de fusión (° C) del EVOH (A); e Y representa la temperatura de estiramiento por calor (° C).

En el caso donde se produce el material de embalaje utilizando la lámina multicapa descrita anteriormente por medio del procedimiento de estiramiento por calor, cuando se utiliza una resina como la resina termoplástica, pueden presentarse características de apariencia superiores, y, además, la inhibición adicional de defectos tales como las grietas.

Alternativamente, el artículo moldeado puede formarse por medio de un procedimiento de moldeado de estirado por soplado e inyección conjunta utilizando la composición de resina mencionada anteriormente y otra composición de resina. En el proceso de moldeado de estirado por soplado e inyección conjunta, se obtiene un material preformado que tiene la estructura multicapa a través del moldeado por inyección conjunta usando dos o más tipos de composiciones de resina, y posteriormente el material preformado se somete al moldeado por soplado y estiramiento por calor. Debido a que se forma utilizando la composición de resina que presenta las características mencionadas anteriormente por medio del proceso de moldeado de estirado por soplado e inyección conjunta, el artículo moldeado se puede producir fácilmente y de manera fiable, y puede mostrar características de apariencia superiores e inhibición de marcas de flujo. Ejemplos de la otra composición de resina incluyen las resinas termoplásticas anteriormente mencionadas.

Es de notar que los restos generados en la realización del moldeado por calor tal como el moldeado por extrusión y moldeado por soplado se pueden reusar por medio de la mezcla con la capa de resina termoplástica, o se pueden usar por separado como una capa de recuperación.

En el procedimiento de formación por presión al vacío antes mencionado, la lámina multicapa se calienta, por ejemplo, para ser suavizada, y a partir de entonces se moldea con el fin de adaptarse a la forma del troquel. Ejemplos del método de moldeado incluyen un procedimiento en el que el moldeado se lleva a cabo con el fin de adaptarse a la forma del troquel por medio de vacío o aire comprimido, que puede utilizarse además en combinación con un tapón, si es necesario (un proceso normal, un proceso de cortina, un proceso con asistencia de aire, un proceso retráctil, y un proceso con asistencia de tapón), y un proceso de moldeado de prensa. Varios tipos de condiciones de moldeado, tales como la temperatura de moldeado, el grado de vacío, la presión del aire comprimido y la velocidad de moldeado se pueden determinar apropiadamente según la forma del tapón y/o la forma del troquel, así como las propiedades de la película y/o lámina como material de base.

La temperatura del moldeado no está particularmente limitada, siempre y cuando la resina se ablande lo suficiente para ser moldeada a esa temperatura. Por ejemplo, en un caso donde la lámina multicapa se somete a moldeado por calor, se desea que la lámina multicapa esté expuesta a: temperaturas altas a las que la fusión de la capa multicapa por calentamiento se produzca o la rugosidad de la superficie metálica de una placa de calentador se transfiera a la lámina multicapa; o temperaturas bajas, donde el moldeado puede no ser realizado adecuadamente. En concreto, la temperatura de la lámina multicapa es de 50° C a 180° C, y convenientemente de 60° C a 160° C.

Un envase según todavía otra forma de realización de la presente invención se produce por moldeado por calor de la lámina multicapa en una forma tridimensional tal que se proporciona una parte rebajada en el plano de la lámina multicapa. El recipiente se moldea adecuadamente por medio del proceso de formación de presión de vacío antes mencionado. La forma de la parte rebajada puede determinarse según la forma de los contenidos. En particular, a medida que la profundidad de la parte rebajada sea mayor, o a medida que la forma de la parte rebajada sea menos suave, el efecto de mejora ejercido por la presente invención es significativo ya que para dicha forma de la parte rebajada, los laminados típicos de EVOH tienen más probabilidad de causar irregularidades en el grosor, lo que conduce al adelgazamiento extremo en las partes de esquina. En el caso donde el envase se obtiene por medio del moldeado de una lámina multicapa que tiene un espesor total de todas las capas de menos de 300 μm , los efectos de la invención pueden presentarse con mayor eficacia a una relación de estirado (S) de adecuadamente 0,2 o más, más adecuadamente 0,3 o mayor, y aún más adecuadamente de 0,4 o mayor. Alternativamente, en el caso donde el envase se obtiene por medio del moldeado de una lámina multicapa que tiene un espesor total de todas las capas de 300 μm o más, los efectos de la invención pueden presentarse con mayor eficacia a una relación de estirado (S) de adecuadamente 0,3 o más, más adecuadamente 0,5 o más, y aún más adecuadamente de 0,8 o más.

La relación de estirado (S) a la que se refiere el presente documento significa un valor calculado mediante la siguiente fórmula (3).

$$S = (\text{profundidad del recipiente}) / (\text{diámetro máximo del círculo inscrito en la abertura del recipiente}) \quad (3)$$

En otras palabras, la relación de estirado (S) es un valor obtenido dividiendo el valor de la profundidad de la parte inferior de la parte rebajada del envase por el valor del diámetro del círculo más grande inscrito tangente a la forma de la parte rebajada (abertura) proporcionada en el plano de la lámina multicapa. Por ejemplo, cuando la forma de la abertura de la parte rebajada es circular, el valor del diámetro del círculo inscrito que tiene el diámetro más grande corresponde a un diámetro de una forma circular; cuando la forma de la abertura de la parte rebajada es elíptica, el valor del diámetro del círculo inscrito que tiene el diámetro máximo corresponde al 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 el diámetro máximo corresponde a la longitud del lado más corto de la forma rectangular.

En lo sucesivo, la presente invención se explica específicamente con los ejemplos. Debe señalarse que cada determinación cuantitativa en estos ejemplos se llevó a cabo usando los métodos siguientes.

Contenido de etileno y grado de saponificación del EVOH

La determinación se realizó sobre la base de ^1H -RMN registrado en un aparato de resonancia magnética nuclear (modelo "JNM-GX-500" fabricado por JEOL, Ltd.) utilizando DMSO- d_6 como disolvente para la medición.

Determinación cuantitativa del aldehído insaturado (C)

Se preparó una solución de 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) añadiendo 50 ml de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP), 11,5 ml de ácido acético y 8 ml de agua de intercambio iónico a 200 mg de una solución acuosa de DNPH al 50% en masa. Se añadieron a 20 ml de la solución de DNPH 1 g de gránulos para medición, y se disolvieron a 35° C durante 1 hora con agitación. Se añadió acetonitrilo a esta solución para permitir la precipitación y sedimentación del contenido de resina, y la solución obtenida después de la filtración se concentró para, obtener una muestra de extracción. La muestra de extracción se analizó para la determinación cuantitativa por cromatografía líquida de alto rendimiento en las condiciones a continuación. De esta manera se determinó cuantitativamente la cantidad de aldehído insaturado (C). Es de notar que en la determinación cuantitativa, se utilizó una curva de calibración creada permitiendo que una muestra auténtica de cada aldehído insaturado (C) reaccionara con la solución de DNPH. Es de notar que el límite inferior de detección del aldehído insaturado (C) fue de 0,01 ppm.

columna: TSKgel 80Ts (fabricada por Tosoh Corporation)

fase móvil: agua/acetonitrilo = (relación de volumen: agua/acetonitrilo = 52: 48)

detector: (PDA) (360 nm), TOF-MS

Síntesis de EVOH (A)

Ejemplo de síntesis 1

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

Cantidad cargada

acetato de vinilo: 83,0 kg

metanol: 17.4 kg

2,2'-azobisisobutironitrilo: 66,4 g

temperatura de polimerización: 60° C

Condiciones de polimerización

presión de etileno en el tanque de polimerización: 3,9 MPa

5 periodo de tiempo de polimerización: 3,5 horas

La conversión del acetato de vinilo en la polimerización fue de 36%. Después de que se añadiera ácido sórbico al líquido de reacción de copolimerización resultante, el líquido de reacción se suministró a una torre de purga, y el acetato de vinilo sin reaccionar se eliminó de la parte superior de la torre mediante la introducción de vapor de metanol por la parte inferior de la torre, se obtuvo una solución en metanol del copolímero de etileno acetato de vinilo de 41% en masa. Este copolímero de etileno acetato de vinilo tenía un contenido de etileno de 32% en moles. Esta solución en metanol del copolímero de etileno-acetato de vinilo se cargó en un reactor de saponificación, y se añadió una solución de hidróxido de sodio en metanol (80 g/l) a fin de alcanzar 0,4 equivalentes con respecto a la unidad de éster de vinilo en el copolímero. A esto se añadió más metanol para ajustar la concentración de copolímero al 20% en masa. Se elevó la temperatura de esta solución a 60° C, y se permitió la reacción mientras se soplaba gas nitrógeno en el reactor durante 4 horas. Después, esta solución se extruyó en agua por medio de una placa de matriz provista de una abertura circular para permitir la deposición, seguido por el corte para dar gránulos que tenían un diámetro de 3 mm y una longitud de 5 mm. Los gránulos se sometieron después a deshidratación usando un separador centrífugo, los gránulos se lavaron por medio de una operación de adición de una gran cantidad de agua y repetición de la operación de deshidratación, para obtener gránulos de EVOH (A). El grado de saponificación del EVOH (A) así obtenido fue de 99,95% en moles.

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

Ejemplo de síntesis 2

Se obtuvieron gránulos por polimerización, saponificación, granulación y lavado de una manera similar al Ejemplo de síntesis 1 excepto que se suministró crotonaldehído de manera que estaba contenido en una cantidad de 0,5 ppm con respecto a la de EVOH (A) durante la polimerización. El grado de saponificación del EVOH (A) así obtenido fue de 99,95% en moles.

Síntesis de EVOH (B)

Ejemplo de síntesis 3

30 Se sintetizó EVOH (B) con un contenido de etileno de 44% en moles y un grado de saponificación de 99,95% en moles en la forma de gránulos de una manera similar al método de síntesis de EVOH (A) según el Ejemplo de síntesis 1.

Además, se sintetizaron EVOHs (B) con un contenido de etileno predeterminado lo que se muestra en la Tabla 1 a continuación (grado de saponificación: 99,95% en moles) de una manera similar.

35 Ejemplo de síntesis 4

Se sintetizó EVOH (B) con un contenido de etileno de 44% en moles y un grado de saponificación de 99,95% en moles en la forma de gránulos de una manera similar al método de síntesis de EVOH (A) descrito en el ejemplo de síntesis 2 anteriormente.

Ejemplo de síntesis 5

40 Se sintetizó un EVOH (B) modificado usando epoxipropano y el EVOH (B) que tenía un contenido de etileno de 44% en moles y un grado de saponificación de 99,95% en moles, que se obtuvo en el ejemplo de síntesis 3 descrito anteriormente, en TEM-35BS (37 mm de diámetro, L/D = 52,5) fabricado por Toshiba Machine Co., Ltd., mediante la inyección de un epoxipropano C9 en condiciones que implican los barriles C2 y C3 a 200° C, barriles C4 a C15 a 240° C. y número de revoluciones de 400 rpm. El grado de modificación del EVOH (B) modificado resultante con respecto al total de unidades de alcohol vinílico fue de 8% en moles.

45 En el caso de un grado de saponificación de 99,95% en moles, el punto de fusión de los EVOHs obtenidos fue de 160° C, 165° C, 177° C, 183° C, 191° C y 208° C para un contenido de etileno de 48% en moles, 44% en moles, 35% en moles, 32% en moles, 27% en moles y 15% en moles, respectivamente. Por otro lado, en el caso de un grado de saponificación de 90% en moles y contenido de etileno de 44% en moles, el punto de fusión de los EVOHs obtenidos fue de 134° C. El punto de fusión del EVOH (B) modificado fue de 106° C.

Preparación de la composición de resina

Ejemplos 1 a 10, 14 y 15, y ejemplos comparativos 2 a 4

Se añadieron veinte kg de las virutas de EVOH (A) obtenidas en el ejemplo de síntesis 1 o ejemplo de síntesis 2 descritos anteriormente a 180 kg de un disolvente mixto de agua y metanol (relación de masas: agua/metanol = 40/60), y la mezcla se agitó a 60° C durante 6 horas para disolver completamente las virutas. A la solución así obtenida se añadieron cantidades predeterminadas de crotonaldehído y ácido sórbico, y esta mezcla se agitó adicionalmente durante 1 hora tal que el crotonaldehído se disolvió completamente, con lo que se obtuvo una solución de resina. Esta solución de resina se extruyó continuamente desde una boquilla con un diámetro de 4 mm en un baño de coagulación que contenía una mezcla de agua y metanol (relación de masas: agua/metanol = 90/10) ajustada a 0° C lo que permitió la coagulación en forma de hebra. Esta hebra se introdujo en una máquina de granulación para obtener chips de composición de resina porosa. Los chips obtenidos se lavaron con una solución acuosa de ácido acético y agua de intercambio iónico. Los chips se separaron del líquido de lavado, seguido del secado, y después se secaron en una secadora de aire caliente a 80° C durante 4 horas y además a 100° C durante 16 horas para obtener gránulos de EVOH (A) que contenían crotonaldehído. La cantidad de cada componente en los gránulos obtenidos se determinó cuantitativamente usando los métodos para la determinación cuantitativa mencionados anteriormente, y la cantidad se designó como el contenido en el EVOH (A). Del mismo modo, se obtuvieron gránulos de EVOH (B) que contenían crotonaldehído de una manera similar a la obtención del EVOH (B) en el ejemplo de síntesis 3 o el ejemplo de síntesis 4 descritos anteriormente. En este procedimiento, los gránulos de EVOH (B) que contenían crotonaldehído se prepararon de tal manera que el contenido de crotonaldehído con respecto a la masa total del EVOH (A) y el EVOH (B) fue como se muestra en la Tabla 1, mediante la determinación del contenido de crotonaldehído en el EVOH (B) de antemano por medio del método antes mencionado para la determinación cuantitativa, y ajustando la cantidad de crotonaldehído añadida y la concentración de cada componente en la solución acuosa para el tratamiento de inmersión según este procedimiento.

Las virutas de EVOH (A) que contenían crotonaldehído y las virutas de EVOH (B) o las virutas de EVOH (B) que contenían crotonaldehído preparadas como se describe anteriormente se mezclaron de tal manera que cada contenido era como se muestra en la Tabla 1. Después de la mezcla en seco, se sometió la mezcla a extrusión y granulación usando un extrusor de doble tornillo (2D25W; fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.; 25 mm de diámetro, temperatura de la boquilla 220° C; y velocidad de rotación del tornillo de 100 rpm) bajo atmósfera de nitrógeno, con lo que se obtuvieron las virutas de composición de resina deseadas.

Ejemplo 11

Se añadieron veinte kg de las virutas de EVOH (A) obtenidas en el ejemplo de síntesis 1 descrito anteriormente a 180 kg de un disolvente mixto de agua y metanol (relación de masas: agua/metanol = 40/60), y la mezcla se agitó a 60° C durante 6 horas para disolver completamente las virutas. A la solución así obtenida se añadieron cantidades predeterminadas de crotonaldehído y ácido sórbico, y la mezcla se agitó adicionalmente durante 1 hora tal que el crotonaldehído se disolvió completamente, con lo que se obtuvo una solución de resina. Esta solución de resina se extruyó continuamente desde una boquilla con un diámetro de 4 mm en un baño de coagulación que contenía una mezcla de agua y metanol (relación de masas: agua/metanol = 90/10) ajustada a 0° C lo que permitió la coagulación en forma de hebra. Esta hebra se introdujo en una máquina de granulación para obtener chips de composición de resina porosa. Los chips obtenidos se lavaron con una solución acuosa de ácido acético y agua de intercambio iónico. Los chips se deshidrataron, seguido del secado, y después se secaron en una secadora de aire caliente a 80° C durante 4 horas y además a 100° C durante 16 horas para obtener virutas de EVOH (A) que contenían crotonaldehído. La cantidad de cada componente en las virutas obtenidas se determinó cuantitativamente usando los métodos para la determinación cuantitativa mencionados anteriormente, y la cantidad se designó como el contenido en el EVOH (A). Del mismo modo, se obtuvieron virutas de EVOH (B) que contenían crotonaldehído de una manera similar a la obtención del EVOH (B) modificado en el ejemplo de síntesis 5 descrito anteriormente. En este procedimiento, las virutas de composición de resina se prepararon de una manera similar al procedimiento descrito anteriormente de tal manera que el contenido de crotonaldehído con respecto a la masa total del EVOH (A) y el EVOH (B) fue como se muestra en la Tabla 1 por determinación del contenido de aldehído crotonico en el EVOH (B) de antemano por medio del método antes mencionado para la determinación cuantitativa, y ajustando la cantidad de crotonaldehído añadida y la concentración de cada componente en la solución acuosa para el tratamiento de inmersión según este procedimiento.

Ejemplo Comparativo 1

Se lavaron veinte kg de las virutas obtenidas en el ejemplo de síntesis 2 descrito anteriormente con una solución acuosa de ácido acético y agua de intercambio iónico. Las virutas se separaron del líquido de lavado, seguido de deshidratación, y después se secaron en un secador de aire caliente a 80° C durante 4 horas y además a 100° C durante 16 horas para obtener virutas de EVOH (A). Del mismo modo, se trató el EVOH (B) obtenido en el ejemplo de síntesis 4 descrito anteriormente de una manera similar, y después de ello se prepararon las virutas de composición de resina de una manera similar al procedimiento descrito anteriormente.

Ejemplo 12

Se prepararon virutas de composición de resina que contenían 2,4-hexadienal de una manera similar al ejemplo 1 excepto que se utilizó 2,4-hexadienal en lugar de crotonaldehído.

Ejemplo 13

- 5 Se prepararon virutas de composición de resina que contenían 2,4,6-octatrienal de una manera similar al ejemplo 1 excepto que se utilizó 2,4,6-octatrienal en lugar de crotonaldehído.

Evaluación de las composiciones de resina

Cada composición de resina así obtenida se evaluó mediante los siguientes métodos. Los resultados de las evaluaciones se muestran juntos en la Tabla 1.

- 10 Habilidad de inhibición de la marca de flujo

Se produjo una película de una sola capa con un espesor de 150 μm utilizando un aparato de un solo tornillo de extrusión (D2020 fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.; D (mm) = 20, L/D = 20, relación de compresión = 2,0, tornillo: vuelo completo), a partir de las virutas de composición de resina obtenidas en cada ejemplo o ejemplo comparativo. Las condiciones de moldeado fueron como sigue:

- 15 temperatura de extrusión: 210° C.;

velocidad de rotación del tornillo: 100 rpm;

anchura del troquel: 15 cm;

temperatura de estirado del rollo: 80° C.;

velocidad de estirado del rollo: 0,9 m/min.

- 20 Se llevó a cabo una operación continua en las condiciones descritas anteriormente para producir una película de una sola capa, y con respecto a cada película producida después de 8 horas desde el inicio de la operación, se evaluó el aspecto de la misma mediante una inspección visual. Se evaluó la habilidad de inhibición de la marca de flujo como que fue: "A (favorable)" en el caso donde no se encontró ninguna marca de flujo; "B (algo favorable)" en el caso donde se encontraron pequeñas marcas de flujo o la frecuencia de generación de las marcas de flujo fue baja; y "C (desfavorable)" en el caso donde se encontraron grandes marcas de flujo y la frecuencia de generación de las marcas de flujo fue grande.
- 25

Habilidad de inhibición de la coloración

La película obtenida después de 8 horas de la formación antes mencionada se inspeccionó visualmente para evaluar la coloración de la misma según los siguientes criterios:

- 30 "A (favorable)": incoloro;

"B (algo favorable)": amarillenta; y

"C (desfavorable)": significativamente amarillenta.

Propiedades de estiramiento con calor

- 35 La película obtenida como se describe anteriormente fue precalentada a 80° C durante 30 segundos en un aparato de estiramiento biaxial tipo pantógrafo fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd., y a partir de entonces fue simultáneamente estirada biaxialmente con una relación de estirado de 3 x 3 veces para obtener una película estirada. La película estirada obtenida se inspeccionó visualmente para evaluar las propiedades de estiramiento por calor según los siguientes criterios.

"A (favorable)": no se generó ninguna grieta;

- 40 "B (algo favorable)": se generaron grietas a nivel local; y

"C (desfavorable)": se generaron grietas en su totalidad.

Tabla 1

	EVOH (A)		EVOH (B)				Diferencia punto de fusión (°C)	Aldehído insaturado (C)		Ácido sórbico	Características de apariencia		Estiramiento por el calor
	contenido de etileno (moles%)	cantidad mezclada (partes en masa)	contenido de etileno (moles%)	grado de modificación (moles%)	grado de saponificación (%)	cantidad mezclada (partes en masa)		tipo	contenido (ppm)		Habilidad de inhibición de la marca de flujo	Habilidad de inhibición de la coloración	
Ejemplo 1	32	80	44	0	99,95	20	crotonaldehído	0,08	200	B	A	A	
Ejemplo 2	32	80	44	0	99,95	20	crotonaldehído	42	200	A	B	A	
Ejemplo 3	32	80	44	0	99,95	20	crotonaldehído	0,3	200	A	A	A	
Ejemplo 4	32	90	44	0	99,95	10	crotonaldehído	0,3	200	A	A	A	
Ejemplo 5	32	60	44	0	99,95	40	crotonaldehído	0,3	200	A	A	A	
Ejemplo 6	27	80	44	0	99,95	20	crotonaldehído	0,3	200	A	A	A	
Ejemplo 7	32	80	48	0	99,95	20	crotonaldehído	0,3	200	A	A	A	
Ejemplo 8	35	80	44	0	99,95	20	crotonaldehído	0,3	200	A	A	B	
Ejemplo 9	27	80	35	0	99,95	20	crotonaldehído	0,3	200	A	A	B	
Ejemplo 10	32	80	44	0	90	20	crotonaldehído	0,3	200	A	B	A	
Ejemplo 11	32	90	44	8	99,95	10	crotonaldehído	0,3	200	A	A	A	

	EVOH (A)		EVOH (B)				Diferencia punto de fusión (°C)	Aldehído insaturado (C)		Ácido sórbico	Características de apariencia		Estiramiento por el calor
	contenido de etileno (moles%)	cantidad mezclada (partes en masa)	contenido de etileno (moles%)	grado de modificación (moles%)	grado de saponificación (%)	cantidad mezclada (partes en masa)		tipo	contenido (ppm)		Habilidad de inhibición de la marca de flujo	Habilidad de inhibición de la coloración	
Ejemplo 12	32	80	44	0	99,95	20	2,4-hexadienal	0,3	200	A	B	A	
Ejemplo 13	32	80	44	0	99,95	20	2,4,6-octatrienal	0,3	200	A	B	A	
Ejemplo 14	32	80	44	0	99,95	20	crotonaldehído	0,02	200	B	C	A	
Ejemplo 15	32	80	44	0	99,95	20	crotonaldehído	90	200	B	B	B	
Ejemplo comp. 1	32	80	44	0	99,95	20	crotonaldehído	N.D. *1	200	C	B	C	
Ejemplo comp. 2	32	80	44	0	99,95	20	crotonaldehído	100	200	C	C	C	
Ejemplo comp. 3	15	80	44	0	99,95	20	crotonaldehído	0,3	200	C	C	C	
Ejemplo comp. 4	32	98	44	0	99,95	2	crotonaldehído	0,3	200	A	A	C	

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

5 Como se desprende de los resultados mostrados en la Tabla 1, las composiciones de resina de los ejemplos fueron superiores en la habilidad inhibitoria de la marca de flujo, habilidad inhibitoria de la coloración y propiedades de estiramiento con calor. Por otra parte, se comprobó que las composiciones de resina de los ejemplos comparativos en las que el contenido del aldehído insaturado (C), el contenido de etileno del EVOH, o la relación de masa del EVOH (A) al EVOH (B) no estaban comprendido en un intervalo predeterminado fueron inferiores en la habilidad inhibitoria de la marca de flujo, habilidad inhibitoria de la coloración y las propiedades de estiramiento con calor.

Producción de láminas multicapa

Ejemplo 16

10 Se realizó una prueba de formación de una película de coextrusión usando un aparato para formar una película coextruida moldeada que tenía siete capas de cuatro tipos mostrada a continuación, utilizando la composición de resina obtenida anteriormente.

extrusora (1): un solo tornillo, diámetro de tornillo = 65 mm, L/D = 22, para la poliolefina de la capa exterior

extrusora (2): un solo tornillo, diámetro del tornillo = 40 mm, L/D = 26, para la poliolefina

extrusora (3): un solo tornillo, diámetro del tornillo = 40 mm, L/D = 22, para la resina adhesiva

15 extrusora (4): un solo tornillo, diámetro del tornillo = 40 mm, L/D = 26, para la composición de resina descrita anteriormente

20 Se alimentó el polipropileno (de aquí en adelante, se puede abreviar como "PP", y "PP'") a la extrusora (1) y la extrusora (2), respectivamente; se alimentó a la extrusora (3) una resina adhesiva de polipropileno modificada con anhídrido maleico ("ADMER QF-500" (nombre registrado) fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.); y la composición de resina (a) obtenida en el ejemplo 3 se alimentó a la extrusora (4) para ejecutar la formación de la película de coextrusión. La temperatura de extrusión fue: 200° C a 250° C para la extrusora (1); 200° C a 250° C para la extrusora (2); 160° C a 250° C para la extrusora (3); y 170° C a 250° C para la extrusora (4), respectivamente, y el ajuste de temperatura del bloque de alimentación y el troquel fue de 250° C. Con respecto a la estructura de la lámina multicapa formada y el espesor de cada capa de la misma, la estructura objeto que tenía siete capas de 25 cuatro tipos, a saber, PP/PP'/resina adhesiva/(a)/resina adhesiva/PP'/PP = 30/15/2,5/ 5/2,5/15/30 μm tuvo un espesor total de 100 μm.

30 La lámina se muestreó después de 10 horas desde el inicio de la formación de la película, y se observó su apariencia. En consecuencia, apenas se encontró una apariencia desfavorable resultante de la agregación del EVOH y marcas de flujo resultantes de un flujo anormal. En consecuencia, se obtuvo una lámina multicapa aplicable en la práctica.

Ejemplo comparativo 5

35 Se ejecutó la prueba de formación de la película de coextrusión en una manera similar al ejemplo 16, excepto que la composición de resina usada en el ejemplo 16 se reemplazó con la composición de resina obtenida en el ejemplo comparativo 1. La lámina se muestreó después de 10 horas desde el inicio de la formación de la película, y se observó su apariencia. En consecuencia, se obtuvo una película multicapa que tenía una apariencia desfavorable resultante de la agregación del EVOH y un gran número de marcas de flujo resultantes de un flujo anormal.

Producción de un recipiente

Ejemplo 17

40 La composición de resina obtenida en el ejemplo 3, la poliolefina (a), la poliolefina (a') y la poliolefina modificada con ácido carboxílico (b) se cargaron en extrusoras separadas en las condiciones que se detallan a continuación para el moldeado por extrusión, y se obtuvo una lámina multicapa 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 moldeado de coextrusión de láminas.

45

Extrusoras y condiciones de extrusión de cada extrusora

extrusora para la poliolefina (a): un solo tornillo, diámetro de tornillo 65 mm, L/D = 22, temperatura de 200° C a 240° C;

5 extrusora para la composición de resina obtenida en el Ejemplo 3: un solo tornillo, diámetro de tornillo de 40 mm, L/D = 26, temperatura de 170° C a 210° C;

extrusora para la poliolefina modificada con ácido carboxílico (b): un solo tornillo, diámetro de tornillo de 40 mm, L/D = 26, temperatura de 160° C a 220° C; y

extrusora para la poliolefina (a'): un solo tornillo, diámetro del tornillo de 40 mm, L/D = 22, temperatura de 160° C a 210° C.

10 Condiciones de moldeo del aparato de moldeo de coextrusión de láminas:

Troquel del bloque de suministro (anchura: 600 mm), temperatura de 240° C.

15 La lámina multicapa obtenida se calentó durante 1,5 segundos en una máquina de termoformado (R530 fabricada por Multivac) en la que la temperatura de una placa de calentador se ajustó a 100° C, con lo que la temperatura de la lámina se elevó a 85° C. A continuación, se colocó la lámina en un troquel (dándola una forma tipo cubo que tenía una longitud de 130 mm, una anchura de 110 mm y una profundidad de 50 mm; relación de estirado $S = 0,45$), y después se sopló en su interior aire a presión (presión de 5 kgf/cm² (0,5 MPa)) para ejecutar el moldeo, con lo que se obtuvo un recipiente. El recipiente obtenido exhibió características de apariencia superiores y marcas de flujo inhibidas.

Ejemplo 18

20 La lámina multicapa obtenida en el Ejemplo 14 se sometió a moldeo por calor (condiciones de moldeo por calor: presión de aire comprimido: 5 kgf/cm² (0,5 MPa); tapón: 45 de diámetro × 65 mm; forma syntax, temperatura del tapón: 150° C.; temperatura del troquel: 70° C) en forma de taza (forma del troquel: 70 de diámetro × 70 mm; relación de estirado $S = 1,0$) usando una máquina de moldeo por calor (fabricada por Asano Laboratories Co. Ltd.) a una temperatura de 150° C. El recipiente en forma de taza obtenido exhibió características de apariencia superiores y marcas de flujo inhibidas. Además, el recipiente en forma de taza fue cortado según el método descrito a continuación y se inspeccionó la sección transversal. En consecuencia, se encontró la continuidad de la capa de composición de resina.

25 Evaluación de los recipientes

30 Se evaluó cada recipiente obtenido mediante los siguientes métodos. Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 2.

Continuidad de la capa de la composición de resina

35 El recipiente de taza obtenido como se describió anteriormente se cortó, a continuación se observó la sección transversal del corte utilizando un microscopio para evaluar la continuidad de la capa formada de la composición de resina según la realización de la presente invención. La evaluación como de "A (favorable)" se hizo en el caso en el que se mantuvo la continuidad de la capa de composición de resina, mientras que la evaluación de "B (desfavorable)" se hizo en el caso en el que se perdió la continuidad de la capa de composición de resina.

Tasa de transmisión de oxígeno

40 La tasa de transmisión de oxígeno se midió usando un sistema de prueba de velocidad de transmisión de oxígeno ("MOCON OX-TRAN 2 / 20" fabricado por Modern Controls, Inc.). En concreto, el recipiente de taza se montó en el sistema de prueba, y la medición se realizó a una temperatura de 20° C y una humedad del 65% de humedad relativa (ASTM D3985). La propiedad de barrera al oxígeno se evaluó como que era: "A (favorable)" en el caso de un valor de medición de menos de 0,8 ml/(m²·día atm); y "B (desfavorable)" en el caso de un valor de medición de 0,8 ml/(m²·día atm) o más.

Ejemplo Comparativo 6

Usando sólo las virutas de EVOH (A) obtenidas en el Ejemplo 1, se preparó una lámina multicapa de una manera similar al Ejemplo 16 a partir de las virutas de composición de resina, y la lámina multicapa se moldeó en un recipiente de taza de una manera similar a la del Ejemplo 18. El recipiente de taza se cortó y se observó la sección del corte. En consecuencia, la continuidad de la capa de composición de resina estuvo ausente en una porción de esquina del recipiente. Además, la tasa de transmisión de oxígeno del recipiente aumentó de manera significativa, en comparación con el Ejemplo 18.

Ejemplo Comparativo 7

Usando sólo las virutas de EVOH (B) obtenidos en el Ejemplo 1, se preparó una lámina multicapa de una manera similar al Ejemplo 16 a partir de las virutas de composición de resina, y la lámina multicapa se formó como un recipiente de taza de una manera similar a la del Ejemplo 18. El recipiente de taza se cortó y se observó la sección del corte. En consecuencia, la continuidad de la capa de composición de resina estuvo ausente en una porción de esquina del recipiente. Además, la tasa de transmisión de oxígeno del recipiente aumentó de manera significativa, en comparación con el Ejemplo 18.

Ejemplo Comparativo 8

Usando sólo las virutas de EVOH (A) obtenidas en el Ejemplo Comparativo 1, se preparó una lámina multicapa de una manera similar al Ejemplo 16 a partir de las virutas de composición de resina, y la lámina multicapa se conformó en un recipiente de taza de una manera similar a la del Ejemplo 18. El recipiente de taza se cortó y se observó la sección del corte. En consecuencia, la continuidad de la capa de composición de resina estuvo ausente en una porción de esquina del recipiente. Además, la tasa de transmisión de oxígeno del recipiente aumentó de manera significativa, en comparación con el Ejemplo 18.

Ejemplo Comparativo 9

Usando sólo las virutas de EVOH (B) obtenidas en el Ejemplo Comparativo 1, se preparó una lámina multicapa de una manera similar al Ejemplo 16 a partir de las virutas de composición de resina, y la lámina multicapa se conformó en un recipiente de taza de una manera similar a la del Ejemplo 18. El recipiente de taza se cortó y se observó la sección del corte. En consecuencia, la continuidad de la capa de composición de resina estuvo ausente en una porción de esquina del recipiente. Además, la tasa de transmisión de oxígeno del recipiente aumentó de manera significativa, en comparación con el Ejemplo 18.

Ejemplo Comparativo 10

Se mezclaron las virutas de EVOH (A) que contenían crotonaldehído obtenidas en el Ejemplo 3 en una cantidad de 50% en masa y las virutas de EVOH (b) que contenían crotonaldehído obtenidas en Ejemplo 3 en una cantidad de 50% en masa. Después de la mezcla en seco, la materia mezclada se sometió a extrusión y granulación usando un extrusor de doble tornillo ("2D25W" fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.; 25 mm de diámetro, temperatura de troquel de 220° C, y velocidad de rotación del tornillo de 100 rpm) en una atmósfera de nitrógeno para obtener virutas de la composición. Se preparó una lámina multicapa de una manera similar al Ejemplo 16 a partir de los gránulos de la composición de resina, y además se moldeó como un recipiente de taza de una manera similar a la del Ejemplo 18. El recipiente de taza se cortó y se observó la sección transversal del corte. En consecuencia, se encontró la continuidad de la capa de composición de resina, pero la propiedad de barrera al oxígeno del recipiente de taza se deterioró de manera significativa en comparación con el Ejemplo 18.

Ejemplo Comparativo 11

Se mezclaron las virutas de EVOH (A) obtenidas en el Ejemplo Comparativo 1 en una cantidad de 50% en masa y las virutas de EVOH (B) en una cantidad de 50% en masa. Después de la mezcla en seco, la materia mezclada se sometió a extrusión y granulación usando un extrusor de doble tornillo ("2D25W" fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.; 25 mm de diámetro, temperatura del troquel de 220° C, y velocidad de rotación del tornillo de 100 rpm) en una atmósfera de nitrógeno para obtener las virutas de composición de resina. Se preparó una lámina multicapa de una manera similar al Ejemplo 16 a partir de las virutas de composición de resina, y se moldeó como un recipiente de taza de una manera similar a la del Ejemplo 18. El recipiente de taza se cortó y se observó la sección de corte.

En consecuencia, se encontró la continuidad de la capa de composición de resina, pero la propiedad de barrera al oxígeno del recipiente de taza se deterioró de manera significativa en comparación con el Ejemplo 18.

Tabla 2

	Continuidad de la capa de composición de resina	Propiedad de barrera de oxígeno
Ejemplo 18	A	A
Ejemplo comparativo 6	B	B
Ejemplo comparativo 7	B	B
Ejemplo comparativo 8	B	B
Ejemplo comparativo 9	B	B
Ejemplo comparativo 10	A	B
Ejemplo comparativo 11	A	B

- 5 La composición de resina según la presente invención exhibe marcas de flujo y coloración inhibidas en una operación a largo plazo, y es superior en las propiedades de estiramiento por calor; y, por lo tanto la composición de resina permite formar artículos moldeados que exhiben características de apariencia superior y marcas de flujo inhibidas. La lámina multicapa según la presente invención muestra características de apariencia superior y propiedades de estiramiento por calor. El material de empaquetamiento según la presente invención muestra características de apariencia superior y marcas de flujo inhibidas. El recipiente según la presente invención muestra características de apariencia superior y marcas de flujo inhibidas, y en el recipiente se mantiene la continuidad de la capa de composición de resina, dando lugar a propiedades de barrera de gas superiores. Por lo tanto, la composición de resina, la lámina multicapa, el material de embalaje y el recipiente se pueden utilizar adecuadamente como materiales de embalaje que son superiores en características de apariencia, idoneidad para el procesamiento secundario y resistencia mecánica.
- 10
- 15

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina, que comprende:

un copolímero de etileno alcohol vinílico (A) que tiene un contenido de etileno de 20% en moles o más y 50% en moles o menos;

5 un copolímero de etileno alcohol vinílico (B) que tiene un contenido de etileno de 30% en moles o más y 60% en moles o menos; y

un aldehído insaturado (C),

un valor obtenido restando el contenido de etileno del copolímero de etileno alcohol vinílico (A) del contenido de etileno del copolímero de etileno alcohol vinílico (B) que es de 8% en moles o más,

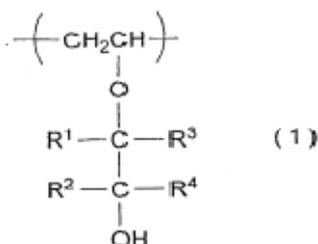
10 una relación de masa (A/B) del copolímero de etileno alcohol vinílico (A) al copolímero de etileno alcohol vinílico (B) que es de 60/40 o más y 95/5 o menos, y

un contenido de aldehído insaturado (C) con respecto al contenido de resina que es de 0,01 ppm o más y menos de 100 ppm.

2. La composición de resina según la reivindicación 1, en donde la diferencia entre el punto de fusión del copolímero de etileno alcohol vinílico (A) y el punto de fusión del copolímero de etileno alcohol vinílico (B) es de 15° C o más.

3. La composición de resina según la reivindicación 1 o 2, en donde:

el copolímero de etileno alcohol vinílico (B) comprende una unidad estructural representada por la fórmula (1):



20 en donde en la fórmula (1), R¹, R², R³ y R⁴ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, en donde una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno incluidos en el grupo de hidrocarburo no están sustituidos u opcionalmente sustituidos con un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo carboxilo o un átomo de halógeno, y R¹ y R² representan opcionalmente una estructura de anillo mediante la unión entre sí; y

25 el contenido en porcentaje de la unidad estructural con respecto al total de unidades de alcohol vinílico es de 0,3% en moles o más y 40% en moles o menos.

4. La composición de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el aldehído insaturado (C) es un aldehído alifático insaturado.

5. La composición de resina según la reivindicación 4, en donde el aldehído alifático insaturado (C) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en el crotonaldehído, 2,4-hexadienal y 2,4,6-octatrienal.

6. Una lámina multicapa, que comprende:

una capa de barrera formada de la composición de resina según 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. La lámina multicapa, según la reivindicación 6, en donde la capa de barrera y la capa de resina termoplástica se laminan por un proceso de moldeo por coextrusión.
8. Un material de embalaje, obtenido por el moldeo de la lámina multicapa según la reivindicación 6 o 7, usando un proceso de estiramiento por calor.
- 5 9. Un recipiente obtenido por el moldeo de la lámina multicapa según la reivindicación 6 o 7, usando un proceso de formación de vacío a presión.