

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 933**

51 Int. Cl.:

B65D 1/02 (2006.01)
B32B 3/02 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B29C 49/22 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2013** **PCT/JP2013/062901**
87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2013** **WO13172226**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2013** **E 13791414 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017** **EP 2851308**

54 Título: **Recipiente multicapa moldeado por soplado y co-extrusión con una parte de estrangulamiento**

30 Prioridad:

14.05.2012 JP 2012110160

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HIROSE, WATARU

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 633 933 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

Recipiente multicapa moldeado por soplado y co-extrusión con una parte de estrangulamiento

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un recipiente de multi-capa moldeado por soplado y co-extrusión que tiene una parte de estrangulamiento y que tiene, como capa más interna, una capa de composición de resina que comprende un copolímero de etileno-alcohol vinílico.

Técnica anterior

- 10 Un copolímero de etileno-alcohol vinílico (en lo sucesivo, en ocasiones abreviado como "EVOH") exhibe excelentes propiedades de barrera frente a gases, tal como oxígeno, y excelente aptitud de moldeo en masa fundida. Por tanto, se moldea para dar lugar a una película, una botella o similar, o se usa ampliamente como diversos materiales de envasado. EVOH tiene menor resistencia frente a impactos debido a su elevado carácter cristalino y, por tanto, con frecuencia se usa como laminado con una resina termoplástica que tiene excelentes propiedades mecánicas para compensar el inconveniente. En particular, en el campo de los recipientes moldeados por soplado o similares, se emplea ampliamente una estructura de multi-capa, que tiene una capa de composición de resina que contiene EVOH y una capa de poli(resina de olefina) tal como polietileno y polipropileno.

- 15 Por ejemplo, el documento JP 57-32952 A ha descrito un recipiente de multi-capa producido por medio de moldeo por soplado y co-extrusión de multi-capa, que es químicamente resistente y menos permeable frente a gases y en el que la capa de EVOH es una capa intermedia y las capas externa e interna son capas de poliolefina. No obstante, en el recipiente de multi-capa, la capa de poliolefina como capa más interna es menos resistente a un disolvente orgánico, de forma que, cuando el contenido es un disolvente orgánico o similar, el recipiente puede verse deteriorado, lo que conduce a una menor resistencia frente a impactos tras almacenamiento de larga duración.

- 20 La resistencia a un disolvente orgánico de un recipiente se puede mejorar empleando una capa de EVOH como capa más interna. No obstante, en un recipiente en el que la capa más interna está formada por EVOH, se puede laminar una capa de poliolefina únicamente sobre un lado de la capa de EVOH, dando como resultado una resistencia frente a impactos insuficiente, y de este modo puede ocurrir que el recipiente no se pueda usar en una aplicación que requiera elevada resistencia frente a impactos. El documento JP 2010-95315 A, de este modo, propone un recipiente agroquímico que tiene, como capa más interna, una capa de composición de resina que contiene un polímero que tiene EVOH y unidades de poli(éter de alquileño). El documento ha descrito que el recipiente agroquímico es excelente en cuanto a resistencia frente a impactos a baja temperatura.

- 30 El documento JP 2005 315367 A divulga un revestimiento para un recipiente de gas a alta presión, formado usando un copolímero de alcohol etilen vinílico (A) que tiene un contenido de etileno de 20-35 % en moles como matriz y elastómero (B) que tiene un diámetro medio de partículas de dispersión de 0,5 µm o menos, en la matriz (A), y que tiene una estructura de capa individual. El documento EP 2 436 728 A1 divulga recipientes de multicapa, formados usando un copolímero (A) de alcohol etilen vinílico que tiene un contenido de etileno de 20-35 % en moles como matriz y un elastómero (B) de distancias entre partículas no divulgadas, en la matriz (A), en una capa intermedia. El documento JP H06 345876 A divulga un recipiente de capa individual preparado a partir de una composición que tiene un copolímero (A) de alcohol etilen vinílico como matriz y partículas de un polímero termoplástico (B), con una distancia media entre las paredes de partícula de 50-150 nm. Las partículas (B) poliméricas termoplásticas pueden ser un copolímero de bloques de poliisopreno hidrogenado-poliestireno o propileno-etileno.

40 **Referencias de la técnica anterior**

Referencias de patente

Referencia de patente N.º 1: JP57-32952 A

Referencia de patente N.º 2: JP2010-95315 A

Sumario de la invención45 **Problema a solucionar por medio de la invención**

- 50 Para presentar resistencia frente a impactos tales como caídas durante el uso real de un recipiente moldeado por soplado que tiene una parte de estrangulamiento, el recipiente moldeado por soplado requiere no solo resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente tal y como se evalúa por medio de resistencia frente a impactos de izod en probeta entallada, sino también resistencia frente a impactos en la parte de estrangulamiento. En particular, en un recipiente moldeado por soplado en el que la capa de EVOH es una capa intermedia y las capas interna y externa son capas de poliolefina, se forma una parte de estrangulamiento por medio de fusión mutua de la poliolefina que forma la capa más interna, al tiempo que se usa un recipiente moldeado por soplado en el que se usa una composición de resina que contiene EVOH como capa más interna, se forma la parte de estrangulamiento por medio de fusión mutua de EVOH. Tras investigación, los inventores han descubierto que la

adición de un polímero que tiene unidades de poli(éter de alquileo) sobre EVOH como se describe en la solicitud japonesa no examinada y publicada N.º 2010-95315 puede mejorar la resistencia frente a impactos como se evalúa por medio de resistencia frente a impactos de izod en probeta entallada, pero reduce la resistencia frente a impactos en la parte de estrangulamiento, dando como resultado una resistencia frente a impactos insuficiente como recipiente moldeado por soplado.

A la vista de estas circunstancias, un objetivo de la presente invención es proporcionar un recipiente moldeado por soplado en el que se usa una composición de resina que contiene EVOH como capa más interna, y que es excelente en cuanto a resistencia frente a impactos en el lado, la parte inferior y el borde y resistencia frente a impactos de la parte de estrangulamiento así como también altamente resistente frente a impactos tales como caídas durante el uso real.

Medios para solucionar el problema

Para solucionar los problemas anteriores, la presente invención proporciona un recipiente de multicapa moldeado por soplado y co-extrusión que tiene una parte de estrangulamiento y que tiene, como capa más interna, una capa de composición de resina que comprende un copolímero (A) de etileno-alcohol vinílico y una resina blanda (B), caracterizada por que la resina blanda (B) es un elastómero estirénico termoplástico o un polímero α -olefínico; una proporción en masa de copolímero (A) de etileno-alcohol vinílico con respecto a resina blanda (B) [(A) / (B)] que está dentro del intervalo de 75/25 a 90/10; la composición de resina tiene una estructura de matriz y dominio en la que el copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) es la fase de matriz y la resina blanda (B) es la fase de dominio; y una distancia entre partículas de superficie a superficie en la fase de dominio de 0,3 μm o menos.

La capa de composición de resina tiene una matriz y una estructura de dominio en la que EVOH (A) es una fase de matriz y una resina blanda (B) es una fase de dominio. Además, en la estructura, la fase de dominio tiene una distancia entre partículas de superficie a superficie de 0,3 μm o menos, de manera que la energía del impacto aplicado se dispersa eficazmente por medio de la resina blanda, lo cual conduce a una resistencia frente a impactos excelente en el lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado. Además, la resina blanda (B) es una resina particular y EVOH (A) y la resina blanda (B) se mezclan en una proporción particular, de manera que se logren la resistencia a impactos en el lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado y la resistencia frente a impactos en la parte de estrangulamiento.

Preferentemente, el caudal en masa fundida (MFR) de la composición de resina bajo carga de 2160 g a 210 °C es de 2/3 o menos de un caudal en masa fundida (MFR) del copolímero (A) de etileno-alcohol vinílico.

Preferentemente, la dureza de la resina blanda (B) medida con un durómetro de tipo A de acuerdo con ISO 7619 es de 90 o menos. Cuando la resina blanda (B) cumple las condiciones anteriores, la energía de impacto puede dispersarse de manera más eficaz, de forma que la resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado se puede mejorar de forma adicional.

Preferentemente, la resina blanda (B) es una mezcla de una resina (b1) blanda modificada con ácido y una resina (b2) blanda no modificada. Cuando EVOH (A) y la resina blanda (B) reaccionan durante el transcurso de la preparación de la composición de resina y, de este modo, se cumplen las condiciones anteriores, se puede mejorar de manera adicional la resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado.

Preferentemente, se usa un recipiente moldeado por soplado de la presente invención como botella química. La botella química exhibe excelentes propiedades de barrera frente a gas-oxígeno y resistencia química y tiene elevada resistencia frente a impactos tales como caídas durante el uso real.

La sustancia química anterior son preferentemente sustancias agroquímicas, y el recipiente moldeado por soplado de la presente invención se usa preferentemente como botella agroquímica. La botella agroquímica es excelente en cuanto a propiedades de barrera frente a gas-oxígeno y resistencia frente a un disolvente orgánico, y tiene elevada resistencia frente a impactos tales como caídas durante el uso real.

Efecto de la invención

De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un recipiente moldeado por soplado en el que se usa una composición de resina que contiene EVOH como capa más interna, y que es excelente en cuanto a resistencia frente a impactos en el lado, la parte inferior y el borde y resistencia frente a impactos de la parte de estrangulamiento así como también altamente resistente frente a impactos tales como caídas durante el uso real. El recipiente moldeado por soplado se puede usar de manera apropiada como botella química, en particular botella agroquímica.

Modo de llevar a cabo la invención

Se describen las realizaciones descritas de un recipiente moldeado por soplado de la presente invención. En las siguientes descripciones, en ocasiones, los materiales específicos se mencionan de forma ejemplar como los que

llevan a cabo una función particular, pero los materiales que se pueden usar en la presente invención no están limitados a estos materiales. Además, a menos que se especifique lo contrario, los materiales ilustrados pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

Composición de resina

- 5 Una composición de resina usada para la capa más interna del recipiente moldeado por soplado de la presente invención contiene EVOH (A) y una resina blanda (B) en una proporción en masa particular. La composición de resina puede contener otros componentes de forma adicional.

EVOH (A)

- 10 EVOH (A) es un copolímero que principalmente contiene unidades de etileno y unidades de alcohol vinílico. EVOH (A) se prepara por medio de, por ejemplo, saponificación de un copolímero que consiste en etileno y un éster vinílico usando un catalizador alcalino y similares. Típicamente, un éster vinílico es un acetato de vinilo, pero se pueden emplear otros ésteres vinílicos ácidos alifáticos (propionato de vinilo, pivalato de vinilo).

- 15 Además, EVOH (A) puede contener, por ejemplo, un compuesto de vinilsilano como componente de copolimerización en una cantidad de 0,0002 a 0,2 % en moles. Los ejemplos de compuestos de vinilsilano incluyen viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltri(β-metoxi-etoxi)silano y Y-(met)acriloxipropilmetoxisilano. Entre estos, se usan de manera apropiada viniltrimetoxisilano y viniltriethoxisilano. Además, en EVOH (A), se pueden copolimerizar otros comonómeros tales como propileno, butireno, y un ácido carboxílico insaturado o su éster tal como ácido (met)acrílico, (met)acrilato de metilo o (met)acrilato de etilo, y vinil pirrolidona tal como N-vinilpirrolidona, con tal de que la consecución de los objetivos de la presente invención no se vea impedida.

- 20 El contenido de unidades de etileno en EVOH (A) es preferentemente de 20 % en moles o más y 60 % en moles o menos, más preferentemente 25 % en moles o más y 55 % en moles o menos, más preferentemente 27 % en moles o más y 50 % en moles o menos. Si el contenido de unidades de etileno es menor de 20 % en moles, se reduce la aptitud de moldeo en masa fundida de la composición de resina. Por el contrario, si el contenido de unidades de etileno es mayor de 60 % en moles, las propiedades de barrera frente a gases del recipiente moldeado por soplado
25 obtenido se ven deterioradas.

El grado de saponificación de EVOH (A) es preferentemente, pero no de forma limitante, 90 % en moles o más, más preferentemente 95 % en moles o más, de forma más preferida 99 % en moles o más. El grado de saponificación de EVOH (A) dentro del intervalo anterior es preferible a la luz de mantener las propiedades de barrera frente a gases del recipiente obtenido moldeado por soplado.

- 30 En términos de viscosidad en masa fundida de EVOH (A), el caudal en masa fundida (MFR) bajo carga de 2160 g a 210 °C es preferentemente de 1,0 a 100 g/10 min., más preferentemente de 2,0 a 60 g/10 min., de forma más preferida de 3,0 a 30 g/10 min. Mediante el uso de EVOH (A) que tiene dicha viscosidad en masa fundida, por ejemplo, se puede mejorar la aptitud de moldeo en masa fundida de la composición de resina.

Se puede usar EVOH (A) solo o en combinación de dos o más.

- 35 EVOH Modificado (A')

Se puede usar un copolímero (A') de etileno-alcohol vinílico modificado producido por medio de modificación de EVOH con un compuesto epoxi (E) (en lo sucesivo, en ocasiones abreviado como "EVOH modificado (A')") como EVOH (A). El EVOH modificado (A') es menos cristalino y flexible, de manera que el recipiente moldeado por soplado es excelente en cuanto a resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde.

- 40 Se produce el EVOH (A') modificado por medio de modificación de EVOH con un compuesto epoxi (E); por ejemplo, un producto generado por medio de reacción de grupos hidroxilo en EVOH con un compuesto epoxi (E).

- 45 Dicho EVOH modificado (A') se puede producir por medio de reacción de EVOH con un compuesto epoxi (E) en un extrusor. En este caso, si EVOH como material de partida contiene una cantidad excesiva de sal de metal alcalino y/o sal de metal alcalino térreo, el EVOH modificado (A') se puede manchar o, debido a una reducción de la viscosidad, la aptitud de moldeo en masa fundida de EVOH modificado (A') puede verse reducida. Además, como se describe a continuación, cuando se lleva a cabo la reacción anterior usando un catalizador, la sal de metal alcalino y/o la sal de metal alcalino térreo puede desactivar el catalizador. Por tanto, es preferible usar un contenido mínimo de una sal de metal alcalino y/o sal de metal alcalino térreo en EVOH como material de partida.

- 50 El compuesto epoxi (E) es preferentemente un compuesto epoxi que tiene un grupo epoxi en una molécula. El compuesto epoxi (E) preferentemente tiene un peso molecular de 500 o menos. Un compuesto epoxi multivalente que tenga dos o más grupos epoxi en una molécula puede provocar una reacción de reticulación durante su reacción con EVOH.

Preferentemente, el compuesto epoxi excesivo (E) usado en la reacción de modificación puede retirarse fácilmente del EVOH modificado (A') obtenido. Una forma de articular dicha retirada es mediante volatilización del compuesto

- epoxi (E) a partir de una purga del extrusor. El punto de ebullición del compuesto epoxi (E) es, por tanto, preferentemente de 250 °C o menos, más preferentemente de 200 °C o menos. El número de carbonos del compuesto epoxi (E) es preferentemente de 2 a 10. Los ejemplos específicos de dicho compuesto epoxi (E) incluyen epoxietano, 1,2-epoxipropano, 1,2-epoxibutano, glicidol, 1,2-epoxi-3-butenol, 1,2-epoxi-4-penteno, 1,2-epoxi-5-hexeno, 1,2-epoxi-4-vinilciclohexano, éter de alilo y glicidilo, éter de glicidilo y metarilo y éter de etilenglicol alilo y glicidilo, preferentemente 1,2-epoxipropano, 1,2-epoxibutano y éter de alilo y glicidilo. Además, un método de retirada alternativa es la retirada mediante lavado con agua a partir de la purga del extrusor, y en este caso, el compuesto epoxi (E) es preferentemente soluble en agua.
- No existen restricciones particulares a las condiciones de la reacción de EVOH (A) y el compuesto epoxi (E), y la reacción se lleva a cabo preferentemente en un extrusor como se describe en el documento WO 02/092643. En este caso, preferentemente se añade un catalizador, y en tal caso, preferentemente se añade un desactivador de catalizador tal como un ácido carboxílico tras la reacción. Es preferible la adición del compuesto epoxi (E) a una resina de EVOH condensada en un extrusor ya que la volatilización del compuesto epoxi (E) se puede evitar y la cantidad de reacción se puede controlar de forma sencilla.
- La cantidad modificada del compuesto epoxi (E) del EVOH modificado (A') es preferentemente de 0,1 a 10 % en moles, más preferentemente de 0,3 a 5 % en moles, más preferentemente de 0,5 a 3 % en moles, basado en el número molar total de unidades monoméricas de EVOH. Si la cantidad modificada es menor de 0,1 % en moles, la modificación puede resultar ineficaz. Por el contrario, si la cantidad modificada es mayor de 10 % en moles, la estabilidad térmica puede verse deteriorada.
- Resina blanda (B)
- Una resina blanda (B) puede ser un elastómero estirénico termoplástico o un copolímero de α -olefina. El uso de dicha resina como resina blanda (B) puede lograr por un lado resistencia frente a impactos en el lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado obtenido y por otro, la resistencia frente a impactos de la parte de estrangulamiento. Entre estos, se usa preferentemente un copolímero de α -olefina a la luz de la flexibilidad excelente a baja temperatura y mejora de la resistencia frente a impactos en el lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado a baja temperatura.
- Elastómero estirénico termoplástico
- No existen restricciones particulares al elastómero estirénico termoplástico, y se pueden usar aquellos que se conocen en la técnica. Generalmente, un elastómero estirénico termoplástico tiene un bloque polimérico monomérico de estireno (Hb) que es un segmento duro y un polímero de compuesto de dieno conjugado o un bloque hidrogenado del mismo (Sb) que es un segmento blando. La estructura de este elastómero estirénico termoplástico puede ser una estructura de di-bloque representado por Hb-Sb, una estructura de tribloque representada por Hb-Sb-Hb o Sb-Hb-Sb, una estructura de tetrabloque representada por Hb-Sb-Hb-Sb o una estructura de polibloque en la que 5 o más de Hb y Sb en total se unen de forma lineal.
- Los ejemplos de monómero estirénico usado para el bloque polimérico de monómero de estireno (Hb) incluyen, pero sin limitarse a, estireno y sus derivados. Los ejemplos específicos incluyen estirenos tales como estireno, α -metilestireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-t-butilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-(fenilbutil)estireno, 2,4,6-trimetilestireno, monofluoroestireno, difluoroestireno, monocloroestireno, dicloroestireno, metoxiestireno y t-butoxiestireno; compuestos aromáticos que contienen vinilo que incluyen vinilnaftalenos como 1-vinilnaftaleno y 2-vinilnaftaleno; y compuestos aromáticos que contienen vinileno como indeno y acenaftileno. Entre estos, se prefiere estireno. Se pueden usar monómeros estirénicos solos o en combinación de dos o más.
- No existen restricciones particulares al compuesto de dieno conjugado usado para el bloque (Sb) polimérico de compuesto de dieno conjugado. Los ejemplos de dicho compuesto de dieno conjugado incluyen butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno y pentadieno y hexadieno. Entre estos, se prefiere butadieno. Los compuestos de dieno conjugado se pueden usar solos o en combinación de dos o más. Además, se puede copolimerizar con otro comonómero tal como etileno, propileno, butireno y estireno. Un bloque polimérico de compuesto de dieno conjugado (b2) puede ser un producto hidrogenado producido por medio de hidrogenación parcial o completa.
- El contenido de unidades (Hb) de bloque polimérico de monómero de estireno en el elastómero estirénico termoplástico es generalmente de 5 % en masa o más y 80 % en masa o menos. A la luz de la mejora en cuanto a resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente soplado por moldeo, es preferible 10 % en masa o más y 50 % en masa o más, más preferentemente 20 % en masa o más y 40 % en masa o más.
- El contenido de bloque polimérico de compuesto de dieno conjugado y/o su bloque hidrogenado (sb) en el elastómero estirénico termoplástico es generalmente 20 % en masa o más y 95 % en masa o menos. A la luz de la mejora de resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado, es preferible 50 % en masa o más y 90 % en masa o menos, más preferentemente 60 % en masa o más y 80 % en masa o menos.

Los ejemplos específicos de elastómero termoplástico estirénico incluyen copolímero (SI) de dibloques estireno-isopreno, copolímero (SB) de dibloques estireno-butadieno, copolímero (SIS) de tribloques estireno-isopreno-estireno, copolímero (SB/IS) de tribloques estireno-butadieno/isopreno-estireno y copolímero (SBS) de tribloques estireno-butadieno-estireno así como también productos hidrogenados de los mismos. En particular, a la luz de una mayor resistencia frente a la intemperie, se prefieren el copolímero (SEP) de dibloques isopreno-estireno hidrogenado, copolímero (SEB) de dibloque butadieno-estireno hidrogenado, copolímero (SEPS) de tribloques estireno-isopreno-estireno hidrogenado, copolímero (SEEPS) de tribloques estireno-isopreno/butadieno-estireno hidrogenado y copolímero (SEBS) de tribloques estireno-butadieno-estireno hidrogenado. A la luz de la mejora de la resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado, en particular se prefiere un copolímero (SEBS) de tribloques de estireno-butadieno-estireno hidrogenado.

Copolímero de α -olefina

Los ejemplos de copolímero de α -olefina incluyen, pero sin limitarse a, copolímero de etileno-propileno (EP), copolímero de etileno-buteno, copolímero de propileno-butireno (PB) y copolímero de butireno-etileno (BE). Entre estos, a la luz de la elevada flexibilidad y mejora de la resistencia frente a impactos de lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado, se prefieren de forma particular copolímero de etileno-propileno (EP) y copolímero de etileno-buteno (EB), y a la luz de la mejora de la resistencia frente a impactos de la parte de estrangulamiento del recipiente moldeado por soplado, se prefiere de forma particular copolímero de etileno-buteno (EB).

La resina blanda (B) usada en la presente invención es preferentemente una mezcla de una resina (b1) blanda modificada con ácido y una resina (b2) blanda no modificada a la luz de una mejora adicional de la aptitud de moldeo en masa fundida y resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado.

Se produce una resina (b1) blanda modificada con ácido usada en la presente invención por medio de modificación con ácido del elastómero termoplástico estirénico o el copolímero de α -olefina.

En la presente memoria, la modificación con ácido se lleva a cabo por medio de copolimerización, sustitución parcial de monómeros que constituyen el copolímero de α -olefina o el elastómero estirénico termoplástico por ácido carboxílico α,β -insaturado o sus monómeros de anhídrido, o alternativamente mediante introducción de un ácido carboxílico α,β -insaturado o su anhídrido en ciertas cadenas laterales mediante, por ejemplo, reacción de injertado tal como adición de radicales.

Los ejemplos de ácido carboxílico α,β -insaturado o su anhídrido usado en la modificación con ácido anterior incluyen ácido maleico, ácido acrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, anhídrido maleico y anhídrido itacónico. Entre estos, de manera apropiada, se puede usar anhídrido maleico.

El valor de ácido de la resina (b1) blanda modificada con ácido es preferentemente de 50 mg de KOH/g o menos, más preferentemente de 1 mg de KOH/g o más y 30 mg de KOH/g o menos, más preferentemente de 2 mg de KOH/g o más y 20 mg de KOH/g o menos. Si el valor de ácido es mayor que el intervalo, los puntos de reacción con los grupos hidroxilo de EVOH (A) también aumentan de manera que se forman polímeros superiores durante el transcurso del amasado en masa fundida, lo cual conduce a una tendencia al deterioro en la aptitud de moldeo en masa fundida y la estabilidad térmica durante el moldeo por soplado. Por el contrario, si el valor de ácido es menor que el intervalo, se reduce la compatibilidad con EVOH (A), lo cual puede conducir a una resistencia frente a impactos insuficiente.

En términos de viscosidad en masa fundida de una resina blanda (B), el valor de MFR bajo carga de 2160 g a 210 °C es preferentemente de 1,0 a 100 g/10 min., más preferentemente de 2,0 a 60 g/10 min. El uso de una resina blanda (B) que tiene dicha viscosidad en masa fundida puede mejorar de forma adicional la aptitud de moldeo en masa fundida durante el moldeo por soplado y la resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado.

La diferencia en el valor de MFR bajo carga de 2160 g a 210 °C entre EVOH (A) y la resina blanda (B) es preferentemente de 30 g/10 min o menos, más preferentemente de 10 g/10 min o menos. De este modo, a medida que la viscosidad en masa fundida de EVOH (A) está más próxima a la viscosidad en masa fundida de la resina blanda (B), el amasado en masa fundida resulta más sencillo y se mantiene la dispersión fina de la resina blanda (B) en EVOH (A). El uso de dicha composición de resina que contiene EVOH (A) y una resina blanda (B) permite un recipiente moldeado por soplado que es excelente en cuanto a resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde.

La dureza de durómetro de tipo A medida de acuerdo con ISO 7619 de una resina blanda (B) usada para la presente invención es preferentemente de 90 o menos, más preferentemente de 86 o menos, de forma más preferida de 70 o menos, de forma particularmente preferida de 67 o menos a la luz de la mejora del efecto de dispersión de energía de impacto en la composición de resina y a la luz de la mejora adicional de resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado.

Proporción de mezcla

- En una composición de resina usada en la presente invención, la proporción en masa de EVOH (A) con respecto a resina blanda (B) [(A) / (B)] debe ser de 75/25 a 90/10 para lograr tanto resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado como resistencia frente a impactos de la parte de estrangulamiento. Si el contenido de EVOH (A) es menor que el intervalo, se reduce la resistencia frente a impactos de la parte de estrangulamiento. La proporción en masa [(A) / (B)] es preferentemente de 80/20 o más. Por el contrario, si el contenido de EVOH (A) es mayor que el intervalo, la resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado obtenido se reduce. La proporción en masa [(A) / (B)] es preferentemente de 85/15 o menos.
- En la composición de resina anterior, la resina blanda (B) puede ser una resina (b1) blanda modificada con ácido sola o preferentemente una mezcla de resina (b1) blanda modificada con ácido y resina (b2) blanda no modificada. Cuando se usa en forma de mezcla, la proporción en masa de resina (b1) blanda modificada con ácido con respecto a resina (b2) blanda no modificada [(b1) / (b2)] es preferentemente de 1/99 a 99/1, a la luz de la mejora de resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado. Si el contenido de resina (b1) blanda modificada con ácido es mayor que el intervalo, la aptitud de moldeo en masa fundida de la composición de resina se reduce provocando una mayor formación de ojos de pez durante el moldeo por soplado. Además, los ojos de pez pueden ser el punto de partida de la ruptura del recipiente moldeado por soplado. La proporción en masa [(b1) / (b2)] es preferentemente de 67/33 o menos, más preferentemente de 50/50 o menos. Si el contenido de resina (b1) blanda modificada con ácido es menor que el intervalo, la compatibilidad de EVOH (A) y la resina blanda (B) es insuficiente, de forma que no se puede obtener la matriz dispersada y la estructura de dominio y se reduce la resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado. La proporción en masa [(b1) / (b2)] es más preferentemente de 10/90 o más, más preferentemente de 25/75 o más, de forma particularmente preferida de 30/70 o más.
- Se piensa que en la composición de resina, la resina (b1) blanda modificada con ácido usada como resina blanda (B) es altamente compatible con EVOH (A) y actúa como agente de compatibilidad de EVOH (A) y la resina (b2) blanda no modificada. Cuando la composición de resina se prepara por medio de amasado con un extrusor de doble husillo, el ácido presente en la resina (b1) blanda modificada con ácido reacciona con un grupo hidroxilo del EVOH (A) para formar un polímero injertado de EVOH (A) y la resina (b1) blanda modificada con ácido en el extrusor. Este polímero de injerto es compatible con EVOH (A) y además compatibiliza EVOH (A) con la resina (b2) blanda no modificada. De este modo, la resina blanda (B) se dispersa finamente en EVOH (A), y se mejora la resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado.
- La formación de un polímero de injerto conduce a un aumento del entrelazado de las cadenas moleculares, de manera que el valor de MFR de la composición de resina tiende a disminuir en comparación con el valor de MFR de EVOH (A) como base. A la luz del efecto insuficiente de compatibilidad y la buena aptitud de dispersión de la resina blanda (B) en EVOH (A), el valor de MFR de la composición de resina es de 2/3 o menos del valor de MFR de EVOH (A). El valor de MFR de la composición de resina es más preferentemente de 1/10 o más y 3/5 o menos, más preferentemente de 1/5 o más y 1/2 o menos el valor de MFR de EVOH (A). Si el valor de MFR de la composición de resina es menor que el intervalo, se reduce la aptitud de moldeo en masa fundida de la composición de resina, provocando una mayor formación de ojos de pez durante el moldeo por soplado. Por el contrario, si el valor de MFR de la composición de resina es mayor que el intervalo, la formación del polímero de injerto resulta insuficiente, de forma que no se pueden obtener la matriz finamente dispersada y la estructura de dominio y la resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado puede verse reducida.
- La composición de resina de EVOH (A) y la resina blanda (B) en la proporción en masa que se ha descrito anteriormente mantiene la aptitud de moldeo en masa fundida que posee originalmente EVOH. Específicamente, el caudal en masa fundida (MFR) de la composición de resina bajo 2160 g a 210 °C es preferentemente de 0,3 a 100 g/10 min, más preferentemente de 0,5 a 60 g/10 min, más preferentemente de 1,0 a 30 g/10 min. Cuando el valor de MFR de la composición de resina se encuentra dentro del intervalo anterior, se puede obtener un recipiente moldeado por soplado con buen aspecto que se encuentra libre de cualesquiera problemas durante el proceso de moldeo en masa fundida.
- Distancia entre partículas de superficie a superficie
- La composición de resina usada en la presente invención tiene una matriz y una estructura de dominio en la que EVOH (A) es la fase de matriz y la resina blanda (B) es la fase de dominio. Dicha matriz y estructura de dominio permiten lograr una resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado obtenido y resistencia frente a impactos de la parte de estrangulamiento.
- La distancia entre partículas de superficie a superficie de la resina blanda (B) en la composición de resina debe ser de 0,30 µm o menos para lograr la resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado. La distancia entre partículas de superficie a superficie es preferentemente de 0,20 µm o menos, más preferentemente de 0,15 µm o menos. Si la distancia entre partículas de superficie a superficie es mayor de 0,30 µm, la resistencia frente a impactos resulta insuficiente. La distancia entre partículas de superficie a

superficie se puede controlar mediante, por ejemplo, ajuste de una proporción de mezcla de EVOH (A) y resina blanda (B) o una proporción de mezcla de resina (b1) blanda modificada con ácido y resina (b2) blanda no modificada en la resina blanda (B).

- 5 En la composición de resina, la distancia "d" entre partículas de superficie a superficie para partículas dispersadas de la resina blanda (B) en EVOH (A) se calcula a partir de la proporción de mezcla de EVOH (A) y la resina blanda (B) y el tamaño de las partículas dispersadas de la resina blanda (B) por medio de la siguiente ecuación.

Fórmula matemática 1

$$d = r \left\{ \left[\frac{4\pi\sqrt{2}}{3V} \right]^{1/3} - 2 \right\} \dots (I)$$

- 10 En la ecuación (I), r es el radio de las partículas dispersadas de la resina blanda (B) y V es la fracción en volumen de la resina blanda (B).

- 15 El radio de las partículas dispersadas se puede determinar por medio de inmersión de una capa de la composición de resina obtenida en un disolvente tal como xileno en el que la resina blanda (B) es soluble, para disolver la resina blanda (B), que posteriormente se observa por medio, por ejemplo, de microscopía electrónica de barrido para proporcionar una imagen con una proporción de aumento de 3000. El radio de las partículas dispersadas se determina a partir del diámetro de las partículas dispersadas, tal y como se mide directamente a partir de la imagen usando una regla o calculando tras el procesamiento de imágenes.

Otros componentes

- 20 La composición de resina preferentemente contiene un compuesto tal como un ácido y un metal a la luz de la estabilidad térmica y el ajuste de viscosidad. Los ejemplos de este compuesto incluyen sales de metal alcalino, ácido carboxílico, compuestos de ácido fosfórico y compuestos de boro, y los ejemplos específicos son los siguientes. En la presente memoria, se pueden usar compuestos como premezcla con EVOH (A).

Sales de metales alcalinos: acetato de sodio, acetato de potasio, fosfato de sodio, fosfato de litio, estearato de sodio, estearato de potasio y etilendiamina tetracetato de sodio.

Ácidos carboxílicos: ácido oxálico, ácido succínico, ácido benzoico, ácido cítrico, ácido acético y ácido láctico.

- 25 Compuestos de ácido fosfórico: diversos ácidos tales como ácido fosfórico y ácido fosforoso y sus sales.

Compuestos de boro: ácidos bórico, ésteres de ácido bórico, sales de ácido bórico y borohidratos.

- 30 La composición de resina puede contener, si fuese necesario, diversos aditivos diferentes de los descritos con anterioridad. Los ejemplos de dichos aditivos incluyen antioxidantes, plastificantes, estabilizadores térmicos, agentes de absorción de ultravioleta, agentes antiestáticos, lubricantes, colorantes, materiales de relleno y otros compuestos poliméricos, y estos se pueden mezclar con tal de que los efectos de la presente invención no se vean impedidos. Dichos ejemplos específicos de los aditivos incluyen;

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

- 35 Plastificantes: ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, cera, parafina líquida, ésteres de ácido fosfórico y similares;

Agentes de absorción ultravioleta: acrilato de etilen-2-ciano-3,3'-difenilo, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-t-butil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona y 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona.

- 40 Agentes antiestáticos: monoestearato de pentaeritritol, monopalmitato de sorbitán, poliolefinas sulfatadas, y poli(óxidos de etileno).

Lubricantes: etilenbis(amida de ácido esteárico) y estearato de butilo.

- 45 La composición de resina puede contener, además de EVOH (A) y una resina blanda (B), una resina termoplástica y una resina termoestable con tal de que los objetivos de la presente invención no se vean impedidos. Los ejemplos de resina termoplástica incluyen poliolefinas, poliamidas, poli(cloruro vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poliésteres y poliestireno. Los ejemplos de resina termoestable incluyen resinas epoxi, resinas acrílicas, resinas de uretano,

poli(resinas de éster) y productos modificados de estas resinas, que se usan solos o en forma de mezcla. Cuando la composición de resina contiene otras resinas además de EVOH (A) y la resina blanda (B), la tasa de mezcla es preferentemente de 50 % en masa o menos, más preferentemente de 10 % en masa o menos.

Preparación de la composición de resina

- 5 La composición de resina se puede preparar, sin limitación, por medio de mezcla en seco de EVOH (A) (o una resina que contiene EVOH como componente principal, la cual presenta aplicación a continuación) y una resina blanda (B) y posteriormente mediante amasado de las mismas en masa fundida, o alternativamente por medio de mezcla de una parte de EVOH (A) con la resina blanda (B) en elevada concentración para preparar un lote maestro, que posteriormente se mezcla en seco con el EVOH (A) restante y a continuación se somete a amasado en masa fundida. Entre estos, se prefiere un proceso en el que EVOH (A) y la resina blanda (B) se mezclan en seco y posteriormente se amasan en masa fundida, ya que los componentes individuales se pueden mezclar de forma homogénea. Cuando la resina blanda (B) es una mezcla de una resina (b1) blanda modificada con ácido y una resina (b2) blanda no modificada, la resina blanda (B) añadida a EVOH (A) puede ser una mezcla seca de la resina (b1) blanda modificada con ácido y la resina (b2) blanda no modificada, o una pella producida por medio de granulación de una mezcla amasada en masa fundida de una resina (b1) blanda modificada con ácido y la resina (b2) blanda no modificada. La composición de resina se puede preparar de forma particularmente preferida por medio de mezcla en seco de EVOH (A), la resina (b1) blanda modificada con ácido y la resina (b2) blanda no modificada, que posteriormente se somete a amasado en masa fundida.

- 20 Los ejemplos de medios para el amasado en masa fundida para la preparación de la composición de resina incluyen, pero sin limitación, un mezclador de tiras, un co-amasador-mezclador de alta velocidad, un rodillo de mezcla, un extrusor (extrusor de husillo individual o de husillo gemelar) y un mezclador intensivo. Entre estos, se prefiere un método que usa un extrusor de husillo individual o husillo gemelar. La temperatura del amasado en masa fundida se escoge de forma apropiada, dependiendo del tipo de resina usada, el peso molecular, la velocidad de mezcla de la composición, el tipo de extrusor, y generalmente está dentro del intervalo de 170 a 350 °C.

- 25 Cuando se lleva a cabo el amasado en masa fundida usando un extrusor, preferentemente cuando se usa un extrusor con elevado grado de amasado, se sella con nitrógeno un puerto de tolva y se lleva a cabo la extrusión a baja temperatura. De este modo, la dispersión puede ser homogénea, de forma que se puede evitar la formación de gel o la generación y contaminación de los materiales extraños.

- 30 Un recipiente moldeado por soplado de la presente invención tiene la capa de composición de resina como capa más interna, de forma que el recipiente mantiene las propiedades de barrera frente a gas de oxígeno y resistencia frente a un disolvente orgánico que tiene EVOH (A) originalmente; es excelente en cuanto a resistencia frente a impactos del lado, parte inferior y borde y resistencia frente a impactos de la parte de estrangulamiento; y es altamente resistente al impacto tal como caídas durante el uso real.

- 35 El recipiente moldeado por soplado de la presente invención se produce por medio de moldeo por soplado y co-extrusión. Un método de moldeo por soplado y co-extrusión es el denominado moldeo por soplado directo en el que cuando se usa un extrusor de multicapa que tiene al menos dos extrusores, se suministran la composición de resina anterior, otra resina termoplástica y, si fuese necesario, una resina adhesiva en extrusores por separado y se amasan por separado y se someten a extrusión en masa fundida; estas capas se someten a extrusión de manera que las capas convergen en el interior de una boquilla para la formación de una preforma de multicapa o fuera justo después de la descarga a partir de la boquilla para proporcionar una preforma de multicapa tubular; y posteriormente moldeo por soplado de la preforma en estado fundido para formar un recipiente de multicapa. En otras palabras, un recipiente moldeado por soplado que tiene una parte de estrangulamiento de la presente invención es un recipiente moldeado por soplado directo. En el moldeo por soplado del moldeo según el método de moldeo por soplado directo, se interpone una preforma en un par de moldes soplados y mientras se corta la preforma, se funde la parte cortada opuesta, para formar una parte de estrangulamiento. La temperatura de extrusión durante el moldeo por soplado se puede escoger de forma apropiada, dependiendo del tipo de resina usada, el peso molecular, la tasa de mezcla de la composición, el tipo de extrusión y generalmente se encuentra dentro del intervalo de 170 a 350 °C.

- 50 En términos de estructura de capas, el recipiente moldeado por soplado de la presente invención tiene una estructura de multicapa en la que dos o más capas que contienen al menos la capa de composición de resina se laminan a la luz de la resistencia mecánica. La capa anterior de la composición de resina se usa como capa más interna del recipiente, es decir, una capa con la cual el contenido del recipiente se encuentra en contacto, para evitar que el recipiente se hinche con el contenido. Es preferible que exista una capa termoplástica diferente de EVOH como capa más externa que la capa más interna con la cual el contenido se encuentre en contacto.

- 55 En términos de estructura de capas específica del recipiente moldeado por soplado, la siguiente estructura de capas se puede mostrar a modo de ejemplo, donde E representa una capa obtenida a partir de la composición de resina, Ad representa una capa obtenida a partir de una resina adhesiva, y T representa una capa obtenida a partir de una resina termoplástica diferente de EVOH. El lado izquierdo es una capa interna. De este modo, Ad es, de manera apropiada, una poliolefina modificada con ácido carboxílico, en particular una poliolefina modificada con anhídrido maleico. T se puede escoger entre homopolímeros o copolímeros de una olefina tal como un polietileno lineal de

baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-propileno, polipropileno, copolímero de propileno- α -olefina (α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono), polibuteno y polipenteno; poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno); poli(elastómeros de éster); poli(resinas de amida) tales como Nylon-6 y Nylon-6,6; poliestireno; poli(cloruro de vinilo); poli(cloruro de vinilideno); resinas acrílicas; resinas de éster de vinilo; poli(elastómeros de uretano); policarbonatos; polietileno clorado; y polipropileno clorado. De manera apropiada, se usan polietileno y polipropileno de alta densidad.

Estructura de dos capas: E/Ad

Estructura de tres capas: E/Ad/T, E/Ad/E

10 Estructura de cuatro capas: E/Ad/E/Ad

Estructura de cinco capas: E/Ad/T/Ad/E, E/Ad/E/Ad/T

El espesor de cada capa del recipiente moldeado por soplado varía dependiendo de la estructura de capa, la aplicación, las propiedades físicas requeridas, pero por ejemplo, puede ser el siguiente. Los valores siguientes son la suma de los espesores de capas del mismo tipo cuando existen dos o más de al menos un tipo de la capa de la composición de resina, la capa de resina adhesiva y otra capa de resina termoplástica.

El espesor de la capa de la composición de resina es de 10 μm o más y 500 μm o menos, preferentemente de 20 μm o más y 300 μm o menos, más preferentemente de 50 μm o más y 200 μm o menos. Si la capa de composición de resina es demasiado fina, los efectos de la presente invención tienden a ser inalcanzables. Si la capa de composición de resina es demasiado gruesa, la aptitud de moldeo en masa fundida tiende a ser demasiado baja. Un espesor de otra capa de resina termoplástica es de 100 μm o más y 6000 μm o menos, preferentemente de 200 μm o más y 4000 μm o menos, más preferentemente de 300 μm o más y 2000 μm o menos. Si otra resina termoplástica es demasiado fina, la resistencia a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado tiende a reducirse. Si otra capa de resina termoplástica es demasiado gruesa, la aptitud de moldeo en masa fundida tiende a reducirse. El espesor de la capa de resina adhesiva es generalmente de 2 μm o más y 250 μm o menos, preferentemente de 5 μm o más y 150 μm o menos, más preferentemente de 10 μm o más y 100 μm o menos.

En el recipiente moldeado por soplado, la capa de recuperación que contiene retales que tienen una estructura de multicapa formada durante el moldeo por soplado se puede sustituir por la capa de resina termoplástica y/o la capa de resina adhesiva. Además, se pueden mezclar los retales de otro producto moldeado de poliolefina.

30 Botella química

El recipiente moldeado por soplado de la presente invención se puede usar preferentemente como botella química. La botella química es una botella para el almacenamiento de una sustancia química líquida. El recipiente moldeado por soplado de la presente invención no solo presenta excelente resistencia frente a impactos en el lado, la parte inferior y el borde, sino que también es excelente en cuanto a resistencia frente a impactos de la parte de estrangulamiento y, de este modo, es altamente resistente a impactos tales como caídas durante el uso real. Por tanto, resulta útil como botella química o botella agroquímica. En este caso, una sustancia química líquida indica una sustancia agroquímica tal como una solución, una dispersión y una suspensión que contiene diversas sustancias químicas orgánicas y un hidrocarburo aromático tal como tolueno o xileno. Los ejemplos de sustancia agroquímica incluyen emulsiones que contienen, por ejemplo, un compuesto de organofósforo o piretroide.

La botella química exhibe un excelente efecto de resistencia frente a impactos a baja temperatura en el ensayo de impacto de caída (caída desde una altura de 1,2 m a -18 °C) de acuerdo con las especificaciones UN como ensayo convencional para la botella agroquímica. El recipiente químico de la presente invención tiene un volumen de 0,1 a 100 l; específicamente, preferentemente de 0,5 a 50 l, más preferentemente de 1 a 25 l.

Resistencia frente a impactos

En la presente invención, la resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado y la resistencia frente a impactos de la parte de estrangulamiento se ven influenciadas de manera significativa por las propiedades físicas de la composición de resina usada para la capa más interna. De este modo, en los ejemplos siguientes, la resistencia frente a impactos de izod en probeta entallada a 23 °C y -20 °C para un artículo moldeado por inyección producido mediante moldeo por inyección de la composición de resina anterior se evalúa como indicador para la resistencia frente a impactos del lado, la parte inferior y el borde del recipiente moldeado por soplado. La parte de estrangulamiento es una parte en la que se adhiere una preforma del moldeo por soplado en estado fundido. Por tanto, se ve influenciada por la resistencia a la adhesión entre la resina durante la fusión. De este modo, en los ejemplos siguientes, se forma una parte soldada en el centro de un artículo moldeado por soplado durante el moldeo por inyección de la composición de resina anterior, se evalúa la resistencia del estrangulamiento por medio de resistencia frente a impactos de izod para la parte soldada del artículo moldeado por inyección obtenido.

Ejemplos

Se describe de forma adicional la presente invención con referencia a los Ejemplos. No obstante, la presente invención no se limita a estos ejemplos en modo alguno. Las composiciones de resina obtenidas y similares se evaluaron como se describe a continuación.

5 Contenido de unidades de etileno y grado de saponificación en EVOH (A)

El contenido de las unidades de etileno y el grado de saponificación de EVOH (A) se determinaron por medio de medición de RMN ^1H (usando "tipo JNM-GX-500", JEOL Ltd.) usando DMSO- d_6 como disolvente.

Viscosidad en masa fundida (MFR)

10 Se midió la velocidad de salida (g/10 min) para una muestra en las condiciones de temperatura de 210 °C y una carga de 2160 g usando un medidor de índice en masa fundida ("L244" de Takara Inc.) para determinar el caudal en masa fundida (MFR).

Dureza de durómetro

Se midió la dureza de tipo A en durómetro de una muestra usando un dispositivo de ensayo de dureza en durómetro de acuerdo con ISO 7619.

15 Valor de ácido de resina blanda modificada con ácido (b1)

Se disolvió una resina (b1) blanda modificada con ácido en xileno a la cual, usando fenofaleína como indicador, se añadió gota a gota una solución de hidróxido potásico-etanol, para calcular el valor de ácido.

Diámetro de partículas dispersadas y distancia entre partícula de superficie a superficie

20 Se cortó una parte próxima al centro de un artículo moldeado por inyección obtenido en cualquiera de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos usando un microtomo para exponer el corte transversal, que posteriormente se sumergió en xileno a 120 °C durante varios segundos para eluir una resina blanda (B). Posteriormente, se observó la muestra durante un estado de dispersión con una relación de aumento de 3000 usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) (microscopio electrónico de barrido "S-2250 N" de Hitachi High-Tecnologies Corporation). A continuación, a partir de una imagen SEM tomada con una relación de aumento de 3000, se estimó un diámetro de partículas dispersadas usando un soporte lógico de análisis de imágenes "Image-Pro Plus J" (Media Cybernetics, Inc.). Se calculó la distancia d entre partículas de superficie a superficie a partir de la siguiente ecuación.

Fórmula matemática 2

$$d = r \left\{ \left[\frac{4\pi\sqrt{2}}{3V} \right]^{1/3} - 2 \right\} \dots (I)$$

30 En la ecuación (I), r es un radio de las partículas dispersadas de la resina blanda (B) y V es una fracción en volumen de la resina blanda (B).

Resistencia a impactos de izod

35 Se colocó en probeta entallada un artículo moldeado por soplado (80x10x4 mm) obtenido en cualquiera de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos y se determinó la resistencia frente a impactos de izod en condiciones de 23 °C /50 % de HR y -20 °C usando un dispositivo de ensayo de impacto digital (Toyo Seiki Kogyo Co., Ltd.) de acuerdo con JIS K7110.

Resistencia a la soldadura

40 Se golpeó un artículo moldeado por inyección (80x10x4 mm) que tenía una línea de soldadura en su centro con un péndulo de forma que tuvo lugar la destrucción de la línea de soldadura, y se determinó la resistencia a impactos de izod (resistencia de la soldadura) en condiciones de 23 °C y 50 % de HR usando un dispositivo de ensayo de impacto digital (Toyo Seiki Kogyo Co., Ltd.).

Ejemplo 1

Se mezclaron en seco 80 partes en masa de EVOH (A1) ("EVAL F171" de Kuraray Co., Ltd.) como EVOH (A), 10 partes en masa de Mah-EB (b1-1) (copolímero de etileno-buteno modificado con anhídrido maleico) ("Tafmer MH7010" de Mitsui Chemicals, Inc.) y 10 partes en masa de EB(b2-1) (copolímero de etileno-buteno) ("Tafmer

A4050" de Mitsui Chemicals, Inc.) como resina blanda (B), y se amasó la mezcla en masa fundida usando un extrusor de doble husillo en las condiciones siguientes de amasado en masa fundida, se granuló y se secó a 80 °C durante 6 horas usando un dispositivo de secado de aire caliente, para proporcionar una composición de resina (1). A continuación, se moldeó la composición de resina (1) en las condiciones siguientes de moldeo por inyección usando una máquina de moldeo por inyección, para producir un artículo moldeado por inyección con un tamaño de 80x10x4 mm. Además, usando un molde alternativo, se moldeó la composición con dos orificios formados para proporcionar un artículo moldeado por inyección que tenía una línea de soldadura en su centro con un tamaño de 80x10x4 mm.

Condiciones de amasado en masa fundida

- 10 Aparato: extrusor de doble husillo de 26 mm de diámetro ("Labo Plastomill 15C300" de Toyo Seiki Kogyo Co., Ltd.).
- L/D: 25
- Husillo: tipo engranaje completo equi-direccional
- Número de orificio de boquilla: dos orificios (3 mm de diámetro)
- 15 Temperatura de extrusión: unidad de alimentación/unidad de compresión/unidad de pesada/boquilla = 200 °C/230 °C/230 °C/230 °C.
- Revoluciones del husillo: 100 rpm
- Tasa de descarga: aproximadamente 5 kg/h
- Secado: secado con aire caliente a 80 °C durante 6 horas

20 Condiciones de moldeo por inyección

- Aparato: máquina de moldeo por inyección ("FS-80S 12AS" de Nissei Plastic Industrial Co., Ltd.)
- Temperatura del cilindro: parte trasera/medio/parte frontal/boquilla = 200 °C/220 °C/220 °C/200 °C.
- Temperatura de molde: 60 °C.

- 25 Se evaluaron el valor de MFR de la composición de resina (1) así como también el diámetro de partículas dispersadas, la distancia entre partículas de superficie a superficie, la resistencia a impactos de izod y la resistencia de soldadura del artículo moldeado por inyección producido, como se ha comentado con anterioridad. El artículo moldeado por inyección producido tenía una estructura de matriz y dominio en la que EVOH (A) es una fase de matriz y la resina blanda (B) es una fase de dominio. Se usaron las propiedades físicas de las resinas que se muestran en las Tablas 1 y 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

30 Ejemplo 2

Se preparó la composición de resina (2) como se describe en el Ejemplo 1, exceptuando que EVOH (2) ("EVAL L171" de Kuraray Co., Ltd.) se usó como EVOH (A). A continuación, se produjeron un artículo moldeado por inyección con un tamaño de 80x10x4 mm y un artículo moldeado por inyección que tenía una línea de soldadura en su centro con un tamaño de 80x10x4 mm, usando una máquina de moldeo por inyección como se describe en el

35 Ejemplo 1.

Se evaluaron el valor de MFR de la composición de resina (2) así como también el diámetro de partículas dispersadas, la distancia entre partículas de superficie a superficie, la resistencia frente a impactos de izod y la resistencia a la soldadura del artículo moldeado por inyección como se ha descrito con anterioridad. El artículo moldeado por inyección producido tenía una estructura de matriz y dominio en la que EVOH (A) es una fase de matriz y la resina blanda (B) es una fase de dominio. Se usaron las propiedades físicas de las resinas que se muestran en las Tablas 1 y 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

- 40 matriz y la resina blanda (B) es una fase de dominio. Se usaron las propiedades físicas de las resinas que se muestran en las Tablas 1 y 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 3

Se preparó la composición de resina (3) como se describe en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 80 partes en masa de EVOH (A1) como EVOH (A) y 20 partes en masa de MAh-EB (b1-2) ("Tafmer MA8510" de Mitsui Chemicals, Inc.) como resina blanda (B). A continuación, se produjeron un artículo moldeado por inyección con un tamaño de 80x10x4 mm y un artículo moldeado por inyección que tenía una línea de soldadura en su centro con un tamaño de 80x10x4 mm, usando una máquina de moldeo por inyección como se describe en el Ejemplo 1.

- 45 Se evaluaron el valor de MFR de la composición de resina (3) así como también el diámetro de partículas dispersadas, la distancia entre partículas de superficie a superficie, la resistencia frente a impactos de izod y la resistencia a la soldadura del artículo moldeado por inyección como se ha descrito con anterioridad. El artículo

- 50 Se evaluaron el valor de MFR de la composición de resina (3) así como también el diámetro de partículas dispersadas, la distancia entre partículas de superficie a superficie, la resistencia frente a impactos de izod y la resistencia a la soldadura del artículo moldeado por inyección como se ha descrito con anterioridad. El artículo

moldeado por inyección producido tenía una estructura de matriz y dominio en la que EVOH (A) es una fase de matriz y la resina blanda (B) es una fase de dominio. Se usaron las propiedades físicas de las resinas que se muestran en las Tablas 1 y 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 4

5 Se preparó la composición de resina (4) como se describe en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 80 partes en masa de EVOH (A1) como EVOH (A) y 10 partes en masa de MAh-EB (b1-2) ("Tafmer MA8510" de Mitsui Chemicals, Inc.) y 10 partes en masa de EB (b2-2) ("Tafmer A4085" de Mitsui Chemicals, Inc.) como resina blanda (B). A continuación, se produjeron un artículo moldeado por inyección con un tamaño de 80x10x4 mm y un artículo moldeado por inyección que tenía una línea de soldadura en su centro con un tamaño de 80x10x4 mm, usando una máquina de moldeo por inyección como se describe en el Ejemplo 1.

10 Se evaluaron el valor de MFR de la composición de resina (4) así como también el diámetro de partículas dispersadas, la distancia entre partículas de superficie a superficie, la resistencia frente a impactos de izod y la resistencia a la soldadura del artículo moldeado por inyección como se ha descrito con anterioridad. El artículo moldeado por inyección producido tenía una estructura de matriz y dominio en la que EVOH (A) es una fase de matriz y la resina blanda (B) es una fase de dominio. Se usaron las propiedades físicas de las resinas que se muestran en las Tablas 1 y 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 5

20 Se preparó la composición de resina (5) como se describe en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 80 partes en masa de EVOH (A1) como EVOH (A) y 5 partes en masa de MAh-EB (b1-2) ("Tafmer MA8510" de Mitsui Chemicals, Inc.) y 15 partes en masa de EB (b2-2) ("Tafmer A4085" de Mitsui Chemicals, Inc.) como resina blanda (B). A continuación, se produjeron un artículo moldeado por inyección con un tamaño de 80x10x4 mm y un artículo moldeado por inyección que tenía una línea de soldadura en su centro con un tamaño de 80x10x4 mm, usando una máquina de moldeo por inyección como se describe en el Ejemplo 1.

25 Se evaluaron el valor de MFR de la composición de resina (5) así como también el diámetro de partículas dispersadas, la distancia entre partículas de superficie a superficie, la resistencia frente a impactos de izod y la resistencia a la soldadura del artículo moldeado por inyección como se ha descrito con anterioridad. El artículo moldeado por inyección producido tenía una estructura de matriz y dominio en la que EVOH (A) es una fase de matriz y la resina blanda (B) es una fase de dominio. Se usaron las propiedades físicas de las resinas que se muestran en las Tablas 1 y 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 6

30 Se preparó la composición de resina (6) como se describe en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 85 partes en masa de EVOH (A1) como EVOH (A) y 10 partes en masa de MAh-EB (b1-2) ("Tafmer MA8510" de Mitsui Chemicals, Inc.) y 5 partes en masa de EB (b2-2) ("Tafmer A4085" de Mitsui Chemicals, Inc.) como resina blanda (B). A continuación, se produjeron un artículo moldeado por inyección con un tamaño de 80x10x4 mm y un artículo moldeado por inyección que tenía una línea de soldadura en su centro con un tamaño de 80x10x4 mm, usando una máquina de moldeo por inyección como se describe en el Ejemplo 1.

35 Se evaluaron el valor de MFR de la composición de resina (6) así como también el diámetro de partículas dispersadas, la distancia entre partículas de superficie a superficie, la resistencia frente a impactos de izod y la resistencia a la soldadura del artículo moldeado por inyección como se ha descrito con anterioridad. El artículo moldeado por inyección producido tenía una estructura de matriz y dominio en la que EVOH (A) es una fase de matriz y la resina blanda (B) es una fase de dominio. Se usaron las propiedades físicas de las resinas que se muestran en las Tablas 1 y 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 7

45 Se preparó la composición de resina (7) como se describe en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 90 partes en masa de EVOH (A1) como EVOH (A) y 10 partes en masa de MAh-EB (b1-2) ("Tafmer MA8510" de Mitsui Chemicals, Inc.). A continuación, se produjeron un artículo moldeado por inyección con un tamaño de 80x10x4 mm y un artículo moldeado por inyección que tenía una línea de soldadura en su centro con un tamaño de 80x10x4 mm, usando una máquina de moldeo por inyección como se describe en el Ejemplo 1.

50 Se evaluaron el valor de MFR de la composición de resina (7) así como también el diámetro de partículas dispersadas, la distancia entre partículas de superficie a superficie, la resistencia frente a impactos de izod y la resistencia a la soldadura del artículo moldeado por inyección como se ha descrito con anterioridad. El artículo moldeado por inyección producido tenía una estructura de matriz y dominio en la que EVOH (A) es una fase de matriz y la resina blanda (B) es una fase de dominio. Se usaron las propiedades físicas de las resinas que se muestran en las Tablas 1 y 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

55

Ejemplo 8

Se preparó la composición de resina (8) como se describe en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 80 partes en masa de EVOH (A1) como EVOH (A) y 10 partes en masa de MAh-EB (b1-3) (copolímero de etileno-propileno modificado con anhídrido maleico) ("Tafmer MP0610" de Mitsui Chemicals, Inc.) y 10 partes en masa de EB (b2-3) (copolímero de etileno-propileno) ("Tafmer P0280" de Mitsui Chemicals, Inc.) como resina blanda (B). A continuación, se produjeron un artículo moldeado por inyección con un tamaño de 80x10x4 mm y un artículo moldeado por inyección que tenía una línea de soldadura en su centro con un tamaño de 80x10x4 mm, usando una máquina de moldeo por inyección como se describe en el Ejemplo 1.

Se evaluaron el valor de MFR de la composición de resina (8) así como también el diámetro de partículas dispersadas, la distancia entre partículas de superficie a superficie, la resistencia frente a impactos de izod y la resistencia a la soldadura del artículo moldeado por inyección como se ha descrito con anterioridad. El artículo moldeado por inyección producido tenía una estructura de matriz y dominio en la que EVOH (A) es una fase de matriz y la resina blanda (B) es una fase de dominio. Se usaron las propiedades físicas de las resinas que se muestran en las Tablas 1 y 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 9

Se preparó la composición de resina (9) como se describe en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 80 partes en masa de EVOH (A1) como EVOH (A) y 10 partes en masa de MAh-SEBS (b1-4) (copolímero de bloques de estireno-etileno/butileno-estireno modificado con anhídrido maleico) ("Tuftec M1911" de Asahi Kasei Corporation) y 10 partes en masa de SEBS (b2-4) (copolímero de bloques estireno-etileno/butileno-estireno) ("Tuftec H1041" de Asahi Kasei Corporation) como resina blanda (B). A continuación, se produjeron un artículo moldeado por inyección con un tamaño de 80x10x4 mm y un artículo moldeado por inyección que tenía una línea de soldadura en su centro con un tamaño de 80x10x4 mm, usando una máquina de moldeo por inyección como se describe en el Ejemplo 1.

Se evaluaron el valor de MFR de la composición de resina (9) así como también el diámetro de partículas dispersadas, la distancia entre partículas de superficie a superficie, la resistencia frente a impactos de izod y la resistencia a la soldadura del artículo moldeado por inyección como se ha descrito con anterioridad. El artículo moldeado por inyección producido tenía una estructura de matriz y dominio en la que EVOH (A) es una fase de matriz y la resina blanda (B) es una fase de dominio. Se usaron las propiedades físicas de las resinas que se muestran en las Tablas 1 y 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo Comparativo 1

Se produjeron un artículo moldeado por inyección con un tamaño de 80x10x4 mm y un artículo moldeado por inyección que tenía una línea de soldadura en su centro con un tamaño de 80x10x4 mm por medio de una máquina de moldeo por inyección como se describe en el Ejemplo 1, usando EVOH (A1) como EVOH (A) sin resina blanda (B).

Se evaluaron la resistencia frente a impactos de izod y la resistencia de soldadura del artículo moldeado por inyección como se ha descrito con anterioridad. Se usaron las propiedades físicas de las resinas como se muestra en la Tabla 1 y los resultados de evaluación se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 2

Se preparó una composición de resina (10) como se describe en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 95 partes en masa de EVOH (A1) como EVOH (A) y 5 partes en masa de MAh-EB (b1-2) ("Tafmer MA8510" de Mitsui Chemicals, Inc.) como resina blanda (B). A continuación, se produjeron un artículo moldeado por inyección con un tamaño de 80x10x4 mm y un artículo moldeado por inyección que tenía una línea de soldadura en su centro con un tamaño de 80x10x4 mm como se describe en el Ejemplo 1, usando una máquina de moldeo por inyección.

Se evaluaron el valor de MFR de la composición de resina (10) así como también el diámetro de partículas dispersadas, la distancia entre partículas de superficie a superficie, la resistencia frente a impactos de izod y la resistencia a la soldadura del artículo moldeado por inyección como se ha descrito con anterioridad. El artículo moldeado por inyección producido tenía una estructura de matriz y dominio en la que EVOH (A) es una fase de matriz y la resina blanda (B) es una fase de dominio. Se usaron las propiedades físicas de las resinas que se muestran en las Tablas 1 y 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 3

Se preparó una composición de resina (11) como se describe en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 90 partes en masa de EVOH (A1) como EVOH (A) y 10 partes en masa de EB (b2-2) ("Tafmer A4085" de Mitsui Chemicals, Inc.) como resina blanda (B). A continuación, se produjeron un artículo moldeado por inyección con un tamaño de 80x10x4 mm y un artículo moldeado por inyección que tenía una línea de soldadura en su centro con un tamaño de 80x10x4 mm como se describe en el Ejemplo 1, usando una máquina de moldeo por inyección.

Se evaluaron el valor de MFR de la composición de resina (11) así como también el diámetro de partículas dispersadas, la distancia entre partículas de superficie a superficie, la resistencia frente a impactos de izod y la resistencia a la soldadura del artículo moldeado por inyección como se ha descrito con anterioridad. El artículo moldeado por inyección producido tenía una estructura de matriz y dominio en la que EVOH (A) es una fase de matriz y la resina blanda (B) es una fase de dominio. Se usaron las propiedades físicas de las resinas que se muestran en las Tablas 1 y 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 4

Se preparó una composición de resina (12) como se describe en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 80 partes en masa de EVOH (A1) como EVOH (A) y 20 partes en masa de EB (b2-2) ("Tafmer A4085" de Mitsui Chemicals, Inc.) como resina blanda (B). A continuación, se produjeron un artículo moldeado por inyección con un tamaño de 80x10x4 mm y un artículo moldeado por inyección que tenía una línea de soldadura en su centro con un tamaño de 80x10x4 mm como se describe en el Ejemplo 1, usando una máquina de moldeo por inyección.

Se evaluaron el valor de MFR de la composición de resina (12) así como también el diámetro de partículas dispersadas, la distancia entre partículas de superficie a superficie, la resistencia frente a impactos de izod y la resistencia a la soldadura del artículo moldeado por inyección como se ha descrito con anterioridad. El artículo moldeado por inyección producido tenía una estructura de matriz y dominio en la que EVOH (A) es una fase de matriz y la resina blanda (B) es una fase de dominio. Se usaron las propiedades físicas de las resinas que se muestran en las Tablas 1 y 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 5

Se preparó una composición de resina (13) como se describe en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 80 partes en masa de EVOH (A1) como EVOH (A) y 1 parte en masa de MAh-EB (b1-2) ("Tafmer MA8510" de Mitsui Chemicals, Inc.) y 19 partes en masa de EB (b2-2) ("Tafmer A4085" de Mitsui Chemicals, Inc.) como resina blanda (B). A continuación, se produjeron un artículo moldeado por inyección con un tamaño de 80x10x4 mm y un artículo moldeado por inyección que tenía una línea de soldadura en su centro con un tamaño de 80x10x4 mm como se describe en el Ejemplo 1, usando una máquina de moldeo por inyección.

Se evaluaron el valor de MFR de la composición de resina (13) así como también el diámetro de partículas dispersadas, la distancia entre partículas de superficie a superficie, la resistencia frente a impactos de izod y la resistencia a la soldadura del artículo moldeado por inyección como se ha descrito con anterioridad. El artículo moldeado por inyección producido tenía una estructura de matriz y dominio en la que EVOH (A) es una fase de matriz y la resina blanda (B) es una fase de dominio. Se usaron las propiedades físicas de las resinas que se muestran en las Tablas 1 y 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 6

Se preparó una composición de resina (14) como se describe en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 70 partes en masa de EVOH (A1) como EVOH (A) y 10 partes en masa de MAh-EB (b1-2) ("Tafmer MA8510" de Mitsui Chemicals, Inc.) y 20 partes en masa de EB (b2-2) ("Tafmer A4085" de Mitsui Chemicals, Inc.) como resina blanda (B). A continuación, se produjeron un artículo moldeado por inyección con un tamaño de 80x10x4 mm y un artículo moldeado por inyección que tenía una línea de soldadura en su centro con un tamaño de 80x10x4 mm como se describe en el Ejemplo 1, usando una máquina de moldeo por inyección.

Se evaluaron el valor de MFR de la composición de resina (14) así como también el diámetro de partículas dispersadas, la distancia entre partículas de superficie a superficie, la resistencia frente a impactos de izod y la resistencia a la soldadura del artículo moldeado por inyección como se ha descrito con anterioridad. El artículo moldeado por inyección producido tenía una estructura de matriz y dominio en la que EVOH (A) es una fase de matriz y la resina blanda (B) es una fase de dominio. Se usaron las propiedades físicas de las resinas que se muestran en las Tablas 1 y 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 7

Se preparó una composición de resina (15) como se describe en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 90 partes en masa de EVOH (A1) como EVOH (A) y 10 partes en masa de MAh-TPEE (b1-5) (elastómero de poliéster termoplástico modificado con anhídrido maleico) que es un polímero que tiene unidades de éter de polialqueno descritas en la solicitud japonesa publicada y no examinada N.º 2010-95315 como resina blanda (B). A continuación, se produjeron un artículo moldeado por inyección con un tamaño de 80x10x4 mm y un artículo moldeado por inyección que tenía una línea de soldadura en su centro con un tamaño de 80x10x4 mm como se describe en el Ejemplo 1, usando una máquina de moldeo por inyección.

Se evaluaron el valor de MFR de la composición de resina (15) así como también el diámetro de partículas dispersadas, la distancia entre partículas de superficie a superficie, la resistencia frente a impactos de izod y la resistencia a la soldadura del artículo moldeado por inyección como se ha descrito con anterioridad. El artículo moldeado por inyección producido tenía una estructura de matriz y dominio en la que EVOH (A) es una fase de

matriz y la resina blanda (B) es una fase de dominio. Se usaron las propiedades físicas de las resinas que se muestran en las Tablas 1 y 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4.

Tabla 1

		Contenido de etileno (% en moles)	Grado de saponificación (% en moles)	MFR 210 °C/2160 g (g/10 min)	Densidad (g/cm ³)
EVOH (A)	(A1)	32	> 99	3,7	1,19
	(A2)	27	> 99	4,0	1,20

5 Tabla 2

			MFR 210 °C/2160 g (g/10 min)	Durómetro Dureza tipo A	Valor de ácido (mgKOH/g)	Densidad (g/cm ³)
Resina blanda (B)	Resina blanda modificada con ácido (b1)	MAh-EB (b1-1)	1,3	73	6,5	0,870
		MAh-EB (b1-2)	2,9	86	5,5	0,885
		MAh-EP (b1-3)	0,7	65	6,1	0,870
		MAh-SEBS (b1-4)	1,9	84	1,9	0,91
		MAh-TPEE (b1-5)	32,2	92	10,5	1,12
	Resina blanda no modificada (b2)	EB (b2-1)	1,3	73	-	0,864
		EB (b2-2)	2,9	86	-	0,885
		EB (b2-3)	5,4	68	-	0,869
		SEBS (b2-4)	1,8	84	-	0,91

Tabla 3

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Composición	EVOH (A)	(A1)	-	80	80	80	85	90	80	80
		(A2)	80	-	-	-	-	-	-	-
	Resina blanda (B)	(b1-1)	10	10	-	-	-	-	-	-
		(b1-2)	-	-	20	10	10	10	-	-
		(b1-3)	-	-	-	-	-	-	10	-
		(b1-4)	-	-	-	-	-	-	-	10
		(b1-5)	-	-	-	-	-	-	-	-
		(b2-1)	10	10	-	-	-	-	-	-
		(b2-2)	-	-	-	10	5	-	-	-
		(b2-3)	-	-	-	-	-	-	10	-
		(b2-4)	-	-	-	-	-	-	-	10
Evaluación	Proporción de mezcla (A)/(B)		80/20	80/20	80/20	80/20	85/15	90/10	80/20	80/20
	Durómetro de Dureza Tipo A de (B)		64	64	86	86	86	86	67	84
	MFR 210 °C/2160 g (g/10 min)		1,0	1,2	1,0	1,0	1,5	2,1	0,9	1,1
	Diámetro de partículas dispersadas (µm)		0,33	0,33	0,32	0,32	0,28	0,28	0,35	0,37
	Distancia entre partículas de superficie a superficie (µm)		0,14	0,14	0,14	0,14	0,16	0,22	0,15	0,16
	Resistencia a impactos de izod (23 °C) (kJ/m ²)		97,0	96,4	84,3	74,1	74,0	16,1	93,1	52,0
	Resistencia impactos de izod (-20 °C) (kJ/m ²)		23,3	23,5	15,1	12,6	11,2	9,0	19,0	10,6
	Resistencia a la soldadura (kJ/m ²)		57,3	56,3	54,8	48,3	49,3	129,0	45,8	49,2

Tabla 4

Composición	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7
EVOH (A)	(A1)	100	95	80	80	70	90
	(A2)	-	-	-	-	-	-
	(b1-1)	-	-	-	-	-	-
	(b1-2)	-	5	-	1	10	-
	(b1-3)	-	-	-	-	-	-
	(b1-4)	-	-	-	-	-	-
	(b1-5)	-	-	-	-	-	10
	(b2-1)	-	-	-	-	-	-
	(b2-2)	-	-	10	20	20	-
	(b2-3)	-	-	-	-	-	-
	(b2-4)	-	-	-	-	-	-
	Proporción de mezcla (A)/(B)	100/0	95/5	80/20	80/20	70/30	90/10
Evaluación	Durómetro de Dureza Tipo A de (B)	-	86	86	86	86	92
	MFR 210 °C/2160 g (g/10 min)	3,7	3,0	3,7	4,2	0,2	2,7
	Diámetro de partículas dispersadas (µm)	-	0,26	0,66	2,07	0,49	0,29
	Distancia entre partículas de superficie a superficie (µm)	-	0,32	0,52	0,90	0,13	0,26
	Resistencia a impactos de izod (23 °C) (kJ/m²)	4,1	6,5	8,2	4,7	70,5	11,3
	Resistencia impactos de izod (-20 °C) (kJ/m²)	3,3	3,5	3,7	3,0	12,2	7,7
	Resistencia a la soldadura (kJ/m²)	141,7	137,5	1,6	1,5	3,4	29,0

Los ejemplos descritos anteriormente muestran que la composición de resina exhibe excelente resistencia frente a impactos de izod a baja temperatura y temperatura ambiente, y además exhibe excelente resistencia a la soldadura. De este modo, dicha capa de composición de resina, como capa más interna, se puede usar para proporcionar un recipiente moldeado por soplado que es excelente en cuanto a resistencia frente a impactos del lado, parte inferior y

borde y resistencia frente a impactos de la parte de estrangulamiento.

Por el contrario, en el Ejemplo Comparativo 1, EVOH (A) solo tiene menor resistencia frente a impactos de izod, y por tanto, un recipiente moldeado por soplado que usa EVOH (A) únicamente exhibe una resistencia frente a impactos insuficiente del lado, la parte inferior y el borde.

Incluso en una composición de resina que contiene EVOH (A) y una resina blanda (B) como se describe en el Ejemplo Comparativo 2, la proporción en masa de EVOH (A) con respecto a resina blanda (B) [(A)/(B)] se encuentra más allá del intervalo de 75/25 a 90/10. Cuando la proporción de EVOH (A) es más elevada, se reduce la resistencia frente a impactos de izod y el recipiente moldeado por soplado producido usando la composición de resina, por tanto, exhibe una resistencia frente a impactos insuficiente el lado, la parte inferior y el borde.

Como se aprecia en los Ejemplos Comparativos 3, 4 y 5, cuando la distancia entre partículas de superficie a superficie en la fase dispersada es mayor de 0,3 μm , incluso una composición de resina que contiene EVOH (A) y una resina blanda (B) en la que la proporción en masa de EVOH (A) con respecto a resina blanda (B) [(A)/(B)] está dentro del intervalo de 75/25 a 90/10, tiene resistencia frente a impactos de izod y resistencia a la soldadura, y un recipiente moldeado por soplado que usa dicha composición de resina, por tanto, exhibe una resistencia frente a impactos insuficiente del lado, la parte inferior y el borde y una resistencia frente a impactos de la parte de estrangulamiento.

Como se aprecia en el Ejemplo Comparativo 6, cuando la proporción en masa de EVOH (A) con respecto a resina blanda (A) [(A)/(B)] está más allá del intervalo de 75/25 a 90/10 y la resina blanda (B) es excesiva, incluso una composición de resina que contiene EVOH (A) y la resina blanda (B) en la que la distancia entre partículas de superficie a superficie en la fase dispersada es de 0,3 μm o menos, exhibe una resistencia frente a impactos de izod más elevada pero una resistencia a la soldadura más baja a baja temperatura y temperatura ambiente, y por tanto, en un recipiente moldeado por soplado producido usando dicha composición de resina, la parte de estrangulamiento exhibe una resistencia frente a impactos insuficiente.

Como se aprecia en el Ejemplo Comparativo 7, cuando la resina blanda (B) no es un elastómero estirénico termoplástico o polímero α -olefínico, incluso una composición de resina que contiene EVOH (A) y la resina blanda (B) en la que la proporción en masa de EVOH (A) con respecto a la resina blanda (B) [(A)/(B)] está dentro del intervalo de 75/25 a 90/10 y la distancia entre partículas de superficie a superficie en una fase dispersada es de 0,3 μm o menos exhibe una resistencia suficiente frente a impactos de izod, pero baja resistencia a la soldadura, y, por tanto, en un recipiente moldeado por soplado producido usando dicha composición de resina, la parte de estrangulamiento exhibe una resistencia frente a impactos suficiente.

Ejemplo 10

Se produjo un recipiente moldeado por soplado que tenía una parte de estrangulamiento con una estructura de capas (el lado izquierdo representa una capa interna): composición de resina (1)/Tie/PP = 115 μm /40 μm /690 μm , volumen: 1000 ml, área superficial: 680 cm^2 usando la composición de resina (1) del Ejemplo 1 como composición de resina, "NOVATEC-PP EA7A" de Japan Polypropylene Corporation como polipropileno (PP) y "Admer QF500" de Mitsui Chemicals, Inc. como resina adhesiva (Tie). Se inyectó etilen glicol hasta un 98 % de volumen del recipiente producido moldeado por soplado, y posteriormente se enfrió hasta -18 °C. Tras el enfriamiento, el recipiente moldeado por soplado se sometió a un ensayo de caída en horizontal en el que se dejó caer una muestra desde la altura de 1,2 m, de forma que un lado se convirtió en el punto de impacto y un ensayo de caída en diagonal en el que se dejó caer la muestra de forma que el borde se convirtió en el punto de impacto. Como resultado de ello, en estos ensayos, no se apreciaron fisuras en el recipiente y no tuvo lugar la fuga de líquido.

Ejemplo Comparativo 8

Se produjo un recipiente moldeado por soplado que tenía una parte de estrangulamiento con una estructura de capa (el lado izquierdo representa una capa interna): EVOH (A1)/Tie/PP = 115 μm /40 μm /690 μm , volumen: 1000 ml, área superficial: 680 cm^2 usando EVOH (A1), "NOVATEC-PP EA7A" de Japan Polypropylene Corporation como polipropileno (PP) y "Admer QF500" de Mitsui Chemicals, Inc. como resina adhesiva (Tie). Se inyectó etilen glicol hasta un 98 % de volumen del recipiente producido moldeado por soplado, y posteriormente se enfrió hasta -18 °C. Tras el enfriamiento, se sometió el recipiente moldeado a un ensayo de caída en horizontal y un ensayo de caída en diagonal como se ha descrito en el Ejemplo 10. Como resultado de ello, se observaron fisuras en el lado del ensayo de caída en horizontal y en el borde en el ensayo de caída en diagonal, y tuvo lugar la fuga de líquido.

Ejemplo Comparativo 9

Se produjo un recipiente moldeado por soplado que tenía una parte de estrangulamiento con una estructura de capa (el lado izquierdo representa una capa interna): composición de resina (14)/Tie/PP = 115 μm /40 μm /690 μm ,

- 5 volumen: 1000 ml, área superficial: 680 cm² usando la composición de resina (14) del Ejemplo Comparativo 6 como composición de resina, "NOVATEC-PP EA7A" de Japan Polypropylene Corporation como polipropileno (PP) y "Admer QF500" de Mitsui Chemicals, Inc. como resina adhesiva (Tie). Se inyectó etilen glicol hasta un 98 % de volumen del recipiente producido moldeado por soplado, y posteriormente se enfrió hasta -18 °C. Tras el enfriamiento, se sometió el recipiente moldeado a un ensayo de caída en horizontal y un ensayo de caída en diagonal como se ha descrito en el Ejemplo 10. Como resultado de ello, se observaron fisuras en la parte de estrangulamiento en ambos ensayos, y tuvo lugar la fuga de líquido.

REIVINDICACIONES

- 1.-Un recipiente de multicapa moldeado por soplado y co-extrusión que tiene una parte de estrangulamiento y que tiene, como capa más interna, una capa de composición de resina que comprende un copolímero (A) de etileno-alcohol vinílico y una resina blanda (B), caracterizado por que la resina blanda (B) es un elastómero estirénico termoplástico o un polímero α -olefínico; la proporción en masa de copolímero (A) de etileno-alcohol vinílico con respecto a resina blanda (B) [(A)/(B)] está dentro del intervalo de 75/25 a 90/10;
- la composición de resina tiene una estructura de matriz y dominio en la que el copolímero (A) de etileno-alcohol vinílico (A) está en la fase de matriz y la resina blanda (B) es una fase de dominio; y
- una distancia entre partículas de superficie a superficie en la fase de dominio que es de 0,3 μ m o menos, determinada de acuerdo con el método divulgado en la sección experimental de la memoria descriptiva.
- 2.- El recipiente de multicapa moldeado por soplado y co-extrusión de la reivindicación 1, en el que el caudal en masa fundida (MFR) de la composición de resina medido bajo carga de 2160 g a 210 °C es de 2/3 o menor de un caudal en masa fundida (MFR) del copolímero (A) de etileno-alcohol vinílico.
- 3.- El recipiente de multicapa moldeado por soplado y co-extrusión de la reivindicación 1 o 2, en el que la resina blanda (B) es una mezcla de una resina (b1) blanda modificada con ácido y una resina (b2) blanda no modificada.
- 4.- El recipiente de multicapa moldeado por soplado y co-extrusión de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la dureza de la resina blanda (B), tal y como se mide por medio de un durómetro de tipo A, de acuerdo con ISO 7619 es 90 o menos.
- 5.- El uso de un recipiente de multicapa moldeado por soplado y co-extrusión de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, como botella química.
- 6.- El uso de la reivindicación 5, en el que la sustancia química es una sustancia agroquímica.