

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 504**

51 Int. Cl.:

B29C 49/00	(2006.01)	C08L 29/04	(2006.01)
B32B 27/06	(2006.01)	B29C 51/10	(2006.01)
B32B 27/08	(2006.01)	B29C 51/14	(2006.01)
B29C 47/00	(2006.01)	C08K 5/07	(2006.01)
B29C 47/06	(2006.01)	C08L 23/02	(2006.01)
B29C 47/60	(2006.01)	C08L 23/26	(2006.01)
B29C 47/92	(2006.01)	B65D 65/38	(2006.01)
B32B 27/18	(2006.01)	C08L 23/16	(2006.01)
B32B 27/28	(2006.01)	C08L 29/02	(2006.01)
B32B 27/30	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.10.2014 PCT/JP2014/076441**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2015 WO15050223**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2014 E 14851176 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 3053961**

54 Título: **Composición de resina, lámina de múltiples capas, material de envasado y recipiente**

30 Prioridad:

02.10.2013 JP 2013207781
02.10.2013 JP 2013207782

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.07.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KAWAI HIROSHI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 675 504 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, lámina de múltiples capas, material de envasado y recipiente

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de resina, una lámina de múltiples capas, un material de envasado y un recipiente.

Antecedentes de la técnica

10 Los copolímeros de etileno-alcohol vinílico (de aquí en adelante, se pueden abreviar como "EVOH") son materiales poliméricos útiles que son superiores en propiedades de barrera frente a diversos tipos de gases tales como oxígeno, resistencia al aceite, propiedades antiestáticas, resistencia mecánica y similares; por lo tanto, los EVOH se forman en películas, láminas y similares, que se utilizan ampliamente como diversos tipos de materiales de envasado, recipientes, etc. Sin embargo, el EVOH tiene una gran cantidad de grupos hidroxilo en su molécula, y tiene un alto contenido de cristalinidad, una gran velocidad de cristalización y poca flexibilidad. Por lo tanto, el EVOH tiene las desventajas de que: el EVOH exhibe poca aptitud para el procesamiento secundario, en particular, propiedades de estiramiento por calor durante su formación en materiales de envasado para alimentos y similares, lo que lleva a la generación de grietas en la formación, y a su vez, a una disminución de un rendimiento de proceso de los productos; y una reducción de la resistencia mecánica, el deterioro de las propiedades de barrera a los gases, etc. ocurren debido a una falta de uniformidad de espesor, lo que lleva a la falta de estabilidad de la calidad.

15 Con el fin de mejorar la aptitud para el procesamiento secundario, se ha propuesto la mezcla de varios tipos de elastómeros tales como un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) en el EVOH. Sin embargo, estos elastómeros tienen una desventaja de que tienen una escasa compatibilidad con el EVOH y por lo tanto la composición resultante puede tener una transparencia reducida.

20 En vista de estos inconvenientes, como un método para mejorar la transparencia al mismo tiempo que se garantiza la aptitud para el procesamiento secundario, se ha desarrollado un proceso que incluye la mezcla de EVOH que tiene cada uno un contenido de etileno diferente. Los ejemplos estudiados incluyen de manera específica: 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 tiene un grado de saponificación de 70% en moles o más, y una poliamida en la que se ajusta un grupo carboxilo terminal (véase la Solicitud de Patente Japonesa no Examinada, Publicación Núm. H8-239528); una composición de resina que contiene EVOH que tiene un grado de saponificación de 98% en moles o más, y EVOH que tiene un grado de saponificación reducido a través de reacetilación (véase la Solicitud de Patente Japonesa no Examinada, Publicación Núm. 2000-212369); y una composición de resina que contiene tres tipos de EVOH que tiene cada uno un contenido de etileno diferente (véase la Solicitud de Patente Japonesa no Examinada, Publicación Núm. 2001-31821).

25 De acuerdo con las técnicas convencionales mencionadas con anterioridad, las propiedades de transparencia y estiramiento por calor se mejoran. Sin embargo, debido a la utilización de la resina de poliamida o el EVOH reacetilado, tienen las desventajas de que: una propiedad para la operación por un período largo de tiempo (trabajabilidad a largo plazo) es escasa; la ocurrencia de la gelificación se incrementa en una operación a largo plazo; y similares. Además, en tales métodos que implican el uso de los diferentes EVOH, se generan marcas de flujo, que no se generan normalmente en un sistema de un solo EVOH, y se generan de manera significativa en una operación a largo plazo, en particular. Las marcas de flujo se generan cuando se provoca una diferencia de viscosidad entre dos tipos de EVOH en una operación durante un largo período de tiempo, lo que da como resultado un flujo inestable que se produce en una parte delantera del flujo (por lo general se denomina como "frente de flujo"), en el moldeo por fusión. Estas marcas de flujo, así como también la coloración, son causas de un aspecto muy desfavorable en los productos resultantes. Además, un olor en el moldeo se debe tener en cuenta desde el punto de vista ambiental.

45 Documentos de la técnica anterior

Documentos de patentes

Documento de Patente 1: Solicitud de Patente Japonesa no Examinada, Publicación Núm. H8-239528

Documento de Patente 2: Solicitud de Patente Japonesa no Examinada, Publicación Núm. 2000-212369

Documento de Patente 3: Solicitud de Patente Japonesa no Examinada, Publicación Núm. 2001-31821

50 Compendio de la invención

Problemas a resolver por la invención

La presente invención se llevó a cabo en vista de las circunstancias anteriores, y un objetivo de la invención es proporcionar una composición de resina que exhiba marcas de flujo, coloración y olores inhibidos en una operación

a largo plazo, y que sea superior en propiedades de estiramiento por calor.

Medios para resolver los problemas

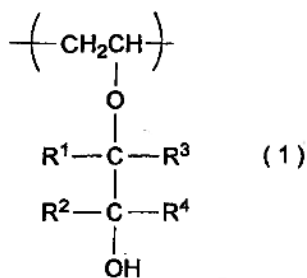
De acuerdo con un aspecto de la invención llevada a cabo para resolver los problemas mencionados con anterioridad, una composición de resina contiene: un copolímero de etileno y alcohol vinílico (A) que tiene un contenido de etileno de 20% en moles o más y 50% en moles o menos; un copolímero de etileno y alcohol vinílico (B) que tiene un contenido de etileno de 30% en moles o más y 60% en moles o menos, y un compuesto de carbonilo saturado (C) que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, en la que el compuesto de carbonilo saturado (C) es un aldehído saturado (C-1), una cetona saturada (C-2) o una combinación de los mismos, un valor obtenido por medio de la sustracción del contenido de etileno del copolímero de etileno y alcohol vinílico (A) a partir del contenido de etileno del copolímero de etileno y alcohol vinílico (B) es de 8% en moles o más, la proporción en masa (A/B) del copolímero de etileno y alcohol vinílico (A) al copolímero de etileno y alcohol vinílico (B) es de 60/40 o más y 95/5 o menos, y el contenido del compuesto de carbonilo saturado (C) con respecto al contenido de resina es de 0,01 ppm o más y menos de 100 ppm.

Debido a que contiene dos tipos de EVOH que tiene cada uno el intervalo especificado del contenido de etileno y el compuesto de carbonilo saturado (C) en cada cantidad especificada, la composición de resina de acuerdo con el aspecto de la presente invención presenta marcas de flujo, coloración y olores inhibidos en una operación a largo plazo, y es superior en propiedades de estiramiento por calor. Se presume que las razones para la consecución de los efectos de la composición de resina son, por ejemplo, que las propiedades de estiramiento por calor se mejoran debido a que contiene los dos tipos de EVOH, y la incorporación en su interior del compuesto de carbonilo saturado (C) en una cantidad adecuada que cae dentro del intervalo mencionado con anterioridad permite que las marcas de flujo sean inhibidas por los efectos de la reticulación y similares.

La diferencia entre el punto de fusión del copolímero de etileno y alcohol vinílico (A) y el punto de fusión del copolímero de etileno y alcohol vinílico (B) con preferencia es de de 15 °C o más. Cuando los puntos de fusión de los dos tipos de EVOH dan la diferencia que se ha descrito con anterioridad, las propiedades de estiramiento por calor se mejoran.

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

Fórmula química 1



en la que, en la fórmula (1), cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ representa de manera independiente 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 la totalidad de los átomos de hidrógeno incluidos en el grupo hidrocarburo no están sustituidos o están sustituidos con un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo carboxilo o un átomo de halógeno, y en la que R¹ y R² de manera opcional representan una estructura de anillo por medio de la unión entre sí.

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

El aldehído saturado (C-1) con preferencia es de propanal, butanal, hexanal o una combinación de los mismos. La cetona saturada (C-2) con preferencia es de acetona, metil etil cetona, 2-hexanona o una combinación de los mismos. Debido a que contiene el compuesto de carbonilo saturado especificado como el compuesto de carbonilo saturado (C), las marcas de flujo, la coloración y el olor en una operación a largo plazo mencionada con anterioridad se pueden inhibir de manera adicional, y se pueden exhibir otras propiedades de estiramiento por calor superior.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, una lámina de múltiples capas incluye: una capa de barrera formada a partir de la composición de resina de acuerdo con el aspecto de la presente invención; y una capa de resina termoplástica laminada sobre por lo 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 mencionadas con anterioridad, y la capa de resina termoplástica, la lámina de múltiples capas exhibe características de apariencia y

propiedades de estiramiento por calor superiores.

De acuerdo con la lámina de múltiples capas, la capa de barrera y la capa de resina termoplástica con preferencia se laminan por medio de un proceso de moldeo por coextrusión. Debido a los dos tipos de capas que se laminan por medio del proceso de moldeo por coextrusión, la lámina de múltiples capas se puede producir con facilidad y de manera fiable, como resultado, se pueden conseguir características de apariencia y propiedades de estiramiento por calor superiores de manera eficaz.

De acuerdo con todavía otro aspecto de la presente invención, un material de envasado se puede formar a partir de la lámina de múltiples capas de acuerdo con el otro aspecto de la presente invención por medio de un proceso de estiramiento por calor. Dado que el material de envasado se forma por el uso de la lámina de múltiples capas mencionada con anterioridad a través del proceso de formación especificado, el material de envasado se puede producir con facilidad y de manera fiable, y exhibe características de apariencia superiores y marcas de flujo inhibidas. Por otra parte, de acuerdo con todavía otro aspecto de la presente invención, un recipiente se forma a partir de la lámina de múltiples capas de acuerdo con el otro aspecto de la presente invención por el uso de un proceso de formación al vacío/presión. Dado que el recipiente se forma por el uso de la lámina de múltiples capas mencionada con anterioridad a través del proceso de formación especificado, el recipiente se puede producir con facilidad y de manera fiable, y exhibe características de apariencia superiores y marcas de flujo inhibidas. Por otra parte, en el recipiente, la continuidad de la capa de composición de resina se mantiene, lo que da como resultado propiedades de barrera a los gases superiores.

Efectos de la invención

De acuerdo con lo explicado en lo anterior, la composición de resina de acuerdo con el aspecto de la presente invención presenta marcas de flujo, coloración y olores inhibidos en una operación a largo plazo, y es superior en cuanto a las propiedades de estiramiento por calor; por lo tanto, la composición de resina permite la formación de productos formados que exhiben características de apariencia superiores y marcas de flujo inhibidas. La lámina de múltiples capas de acuerdo con el otro aspecto de la presente invención exhibe características de apariencia y propiedades de estiramiento por calor superiores. El material de envasado de acuerdo con el otro aspecto adicional de la presente invención exhibe características de apariencia superiores y marcas de flujo inhibidas. El recipiente de acuerdo con el otro aspecto de la presente invención exhibe características de apariencia superiores y características inhibitorias de las marcas de flujo superiores, y de manera adicional en el recipiente, se mantiene la continuidad de la capa de composición de resina, lo que da como resultado propiedades de barrera a los gases superiores. Por lo tanto, la composición de resina, la lámina de múltiples capas, el material de envasado y el recipiente se pueden utilizar de manera adecuada como materiales para el envasado y similares, que son superiores en cuanto a las características de apariencia, la idoneidad para el procesamiento secundario, la resistencia mecánica y similares.

Descripción de las formas de realización

De aquí en adelante, se describirán las formas de realización de la presente invención. Sin embargo, la presente invención de ninguna manera se limita a las siguientes formas de realización. Además, con respecto a los materiales ejemplificados en lo siguiente, un tipo de los materiales se puede utilizar solo, o dos o más tipos de los mismos se pueden utilizar en combinación, a menos que se especifique lo contrario en particular.

Composición de resina

La composición de resina de acuerdo con una forma de realización de la presente invención contiene dos tipos de EVOH, EVOH (A) y EVOH (B), cada uno tiene un contenido de unidades de etileno diferente, y un compuesto de carbonilo saturado (C). La composición de resina también puede contener un componente opcional tal como un compuesto de boro, un compuesto de polieno conjugado, un compuesto de ácido acético y un compuesto de fósforo, dentro de un intervalo que no conduce a un deterioro de los efectos de la presente invención. De aquí en adelante, se describirá cada componente.

EVOH (A)

El EVOH (A) es un copolímero de etileno y alcohol vinílico obtenido por medio de la saponificación de un copolímero de etileno y un éster de vinilo.

El éster de vinilo se ejemplifica por acetato de vinilo, propionato de vinilo, pivalato de vinilo, y similares, y se prefiere el acetato de vinilo. Estos ésteres de vinilo se pueden utilizar ya sea solos, o se pueden utilizar dos o más tipos de los mismos en combinación.

El EVOH (A) puede tener otra unidad estructural derivada de un monómero distinto de etileno y el éster de vinilo. Tal monómero se ejemplifica por compuestos polimerizables, por ej.: compuestos de vinilsilano; hidrocarburos insaturados tales como propileno y butileno; ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido (met)acrílico; vinilpirrolidonas tales como N-vinilpirrolidona; y similares, y similares. El contenido de la otra unidad estructural con preferencia es de 0,0002% en moles o más y 0,2% en moles o menos con respecto a las unidades estructurales

totales del EVOH (A).

El contenido de etileno del EVOH (A) es de 20% en moles o más y 50% en moles o menos. El límite inferior del contenido de etileno con preferencia es de 24% en moles, y con mayor preferencia de 27% en moles. El límite superior del contenido de etileno con preferencia es de 46% en moles, con mayor preferencia de 43% en moles, aún con mayor preferencia de 40% en moles, y con preferencia en particular de 36% en moles. Cuando el contenido de etileno es menor que el límite inferior, la estabilidad térmica en la extrusión en estado fundido se puede deteriorar, lo que lleva a la facilidad de la gelificación, y por consiguiente, defectos tales como rayas y ojos de pescado son propensos a ser generados. En particular, cuando se lleva a cabo una operación sobre un largo período de tiempo en condiciones que implican una mayor temperatura o una mayor velocidad que la de extrusión en estado fundido general, es muy probable que ocurra una gelificación. Por otro lado, cuando el contenido de etileno es mayor que el límite superior, las propiedades de barrera a los gases y similares se pueden deteriorar, y las características ventajosas del EVOH pueden no exhibirse de manera suficiente.

El grado de saponificación de la unidad estructural derivada a partir del éster de vinilo en el EVOH (A) de manera típica es de 85% o mayor, con preferencia de 90% o mayor, con mayor preferencia de 98% o mayor, y aún con mayor preferencia de 99% o mayor. Cuando el grado de saponificación es menor que 85%, se puede provocar una estabilidad térmica insuficiente.

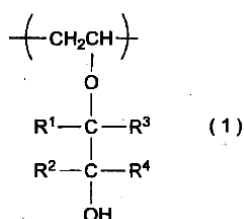
EVOH (B)

El EVOH (B) es un copolímero de etileno y alcohol vinílico obtenido por medio de la saponificación de un copolímero de etileno y éster de vinilo, de manera similar al EVOH (A). El tipo del éster de vinilo que se puede utilizar en la producción del EVOH (B), y el alcance de la componente de copolimerización aplicable y la cantidad del mismo son similares a los del EVOH (A). El contenido de etileno del EVOH (B) es 30% en moles o más y 60% en moles o menos. El límite inferior del contenido de etileno con preferencia es de 35% en moles, y con mayor preferencia de 38% en moles. El límite superior del contenido de etileno con preferencia es de 55% en moles, y con mayor preferencia de 52% en moles. Cuando el contenido de etileno es menor que el límite inferior, no se pueden lograr de manera satisfactoria los efectos de la composición de resina en términos de flexibilidad, capacidad de procesamiento secundario y las propiedades de estiramiento por calor. Por otra parte, cuando el contenido de etileno es mayor que el límite superior, las propiedades de barrera a los gases de la composición de resina contra diversos tipos de gases se pueden deteriorar.

El límite inferior del grado de saponificación de la unidad de éster de vinilo en el EVOH (B) con preferencia es de 85% en moles, con mayor preferencia de 90% en moles, aún con mayor preferencia de 95% en moles, y con preferencia en particular de 99% en moles. Por otra parte, el límite superior del grado de saponificación con preferencia es de 99,99% en moles, con mayor preferencia de 99,98% en moles, y aún con mayor preferencia de 99,95% en moles. Cuando el grado de saponificación del EVOH (B) cae dentro del intervalo anterior, las propiedades de estiramiento por calor de la composición de resina se pueden mejorar aún más sin deterioro de las propiedades de estabilidad térmica y de barrera a los gases. Cuando el grado de saponificación es menor que el límite inferior, se puede provocar una estabilidad térmica insuficiente de la composición de resina. Cuando el grado de saponificación es mayor que el límite superior, el período de tiempo requerido para la saponificación se puede aumentar y, por lo tanto, la productividad del EVOH (B) se puede deteriorar.

En vista de una mejora de 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 y alcohol vinílico modificado (de aquí en adelante, abreviado como "EVOH modificado"). El EVOH modificado se ejemplifica por los EVOH que tienen la unidad estructural (I) representada por la siguiente fórmula (1), y similares. El límite inferior del contenido porcentual de la unidad estructural (I) con respecto a las unidades de alcohol vinílico total que constituyen el EVOH (B) con preferencia es de 0,3% en moles, con mayor preferencia 0,5% en moles, aún con mayor preferencia 1% en moles, y con preferencia en particular 1,5% en moles. Por otro lado, el límite superior del contenido porcentual de la unidad estructural (I) con preferencia es de 40% en moles, con mayor preferencia de 20% en moles, aún con mayor preferencia 15% en moles, y con preferencia en particular 10% en moles. Se debe notar que las "unidades de alcohol vinílico que constituyen el EVOH" se refiere a una unidad estructural representada por -CH₂CH(OH)- y una unidad estructural derivada de la unidad estructural mencionada con anterioridad por medio de la sustitución del átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo con otro grupo.

Fórmula química 2



En la fórmula anterior (1), cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representa de manera independiente 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 la totalidad de los átomos de hidrógeno incluidos en el grupo hidrocarburo no están sustituidos o están sustituidos con un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo carboxilo o un átomo de halógeno, y en la que R^1 y R^2 de manera opcional representan una estructura de anillo por medio de la unión entre sí.

El método para la producción del EVOH modificado no se limita en particular, y se ilustra por un método en el que se hace reaccionar el EVOH con un compuesto epoxi que tiene un peso molecular de 500 o menos para obtener el EVOH modificado, y similares. Un EVOH similar al EVOH mencionado con anterioridad se puede utilizar como un material básico del EVOH modificado. El compuesto epoxi que tiene un peso molecular de 500 o menos con preferencia es un compuesto epoxi que tiene de 2 a 8 átomos de carbono. En vista de la facilidad de manejo del compuesto y la reactividad con el EVOH, un compuesto epoxi que tiene de 2 a 6 átomos de carbono es más preferido, y todavía es más preferido un compuesto epoxi que tiene de 2 a 4 átomos de carbono. De estos, en vista de la reactividad con el EVOH, y las propiedades de barrera a los gases del EVOH (B) resultante, el compuesto epoxi que tiene un peso molecular de 500 o menos con preferencia es de 1,2-epoxibutano; 2,3-epoxibutano, epoxipropano, epoxietano y glicidol, y epoxipropano y glicidol son más preferidos.

El límite inferior del valor obtenido por medio de la sustracción del contenido de etileno del EVOH (A) a partir del contenido de etileno del EVOH (B) es de 8% en moles, con preferencia de 12% en moles, con mayor preferencia de 15% en moles, y aún con mayor preferencia de 18% en moles. Por otra parte, el límite superior del valor con preferencia es de 40% en moles, con mayor preferencia de 30% en moles, y aún con mayor preferencia de 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 los contenidos 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) con preferencia es de 15 °C, y con mayor preferencia de 22 °C. El límite superior de la diferencia entre el punto de fusión del EVOH (A) y el punto de fusión del EVOH (B) con preferencia es de 80 °C, con mayor preferencia de 40 °C, aún con mayor preferencia de 34 °C, y con preferencia en particular de 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 las marcas de flujo de la composición de resina en una operación a largo plazo pueden ser insuficientes.

En lo que respecta al contenido del EVOH (A) y el EVOH (B) en la composición de resina, el límite inferior de la proporción en masa (A/B) del EVOH (A) para el EVOH (B) es de 60/40, con preferencia de 65/35 y con mayor preferencia de 70/30. Por otra parte, el límite superior de la proporción en masa (A/B) del EVOH (A) para el EVOH (B) es de 95/5, con preferencia de 90/10 y con mayor preferencia de 85/15. Cuando la proporción en masa es menor que el límite inferior, las propiedades de barrera a los gases de la composición de resina contra varios tipos de gases y resistencia al aceite de la composición de resina se pueden deteriorar. Por otra parte, cuando la proporción en 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 se pueden deteriorar.

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

Compuesto de carbonilo saturado (C)

La composición de resina de acuerdo con la forma de realización de la presente invención contiene el compuesto de carbonilo saturado (C), y por lo tanto exhibe marcas de flujo inhibidas, coloración y olor en una operación a largo plazo, y es superior en cuanto a las propiedades de estiramiento por calor, lo cual permite la formación de productos formados que exhiben características de apariencia superiores y marcas de flujo inhibidas. El compuesto de carbonilo saturado (C) es cualquiera de un aldehído saturado (C-1) y una cetona saturada (C-2) o una combinación de los mismos, en el que el número de átomos de carbono del compuesto de carbonilo saturado (C) es de 3 a 8. El "compuesto de carbonilo saturado (C)" de acuerdo con lo denominado en la presente memoria significa un compuesto que no incluye un enlace insaturado en un resto distinto del grupo carbonilo.

El aldehído saturado (C-1) pueden ser un aldehído lineal, un aldehído ramificado, o un aldehído que tiene una estructura de anillo en una molécula del mismo, con la condición de que el aldehído saturado (C-1) no incluya un enlace insaturado en el resto distinto que el grupo aldehído. El aldehído saturado (C-1) puede tener uno, o dos o más grupos carbonilo en una molécula del mismo. El aldehído saturado (C-1) se ejemplifica por un aldehído alifático saturado y similares.

Los ejemplos de aldehído alifático saturado incluyen propanal, butanal, pentanal, hexanal, heptanal, octanal,

ciclohexanocarbaldehído, ciclopentanocarbaldehído, metilciclohexanocarbaldehído, metilciclopentanocarbaldehído, y similares.

5 La cetona saturada (C-2) puede ser una cetona lineal, una cetona ramificada, o una cetona que tiene una estructura de anillo en una molécula, con la condición de que la cetona saturada (C-2) no incluya un enlace insaturado en el resto distinto al grupo carbonilo. La cetona saturada (C-2) puede tener uno, o dos o más grupos carbonilo en una molécula del mismo. La cetona saturada (C-2) se ejemplifica por una cetona saturada alifática, una cetona cíclica saturada, y similares.

10 Los ejemplos de la cetona alifática saturada incluyen acetona, metil etil cetona, 2-pentanona, 3-pentanona, 3-metil-2-butanona, 2-hexanona, 3-hexanona, 4-metil-2-pentanona, 2-metil-3-pentanona, 3,3-dimetil-2-butanona, 2-heptanona, 3-heptanona, 4-heptanona, 4-metil-2-hexanona, 5-metil-2-hexanona, 2,4-dimetil-3-pentanona, 2-octanona, 3-metil-2-heptanona, 5-metil-3-heptanona, 3-octanona, 6-metil-2-heptanona, ciclopentil metil cetona, metil ciclohexilo, y similares. Los ejemplos de la cetona cíclica saturada incluyen ciclobutanona, ciclopentanona, ciclohexanona, cicloheptanona, ciclooctanona, y similares.

15 En vista de una mejora de la solubilidad del compuesto de carbonilo saturado (C) en agua, el número de átomos de carbono del compuesto de carbonilo saturado (C) es de 3 a 8. En vista de la inhibición de la coloración y la generación de los defectos debidos al moldeo en estado fundido, y una mejora de la trabajabilidad a largo plazo, el aldehído saturado (C-1) con preferencia es de propanal, butanal, hexanal o una combinación de los mismos, y con mayor preferencia propanal, entre los aldehídos saturados ejemplificados. En vista de la inhibición de la coloración y la generación de los defectos debidos al moldeo en estado fundido, y una mejora de la trabajabilidad a largo plazo, la cetona saturada (C-2) con preferencia es la cetona alifática saturada, con mayor preferencia acetona, metil etil cetona, 2-hexanona o una combinación de las mismas, y aún con mayor preferencia acetona, entre las cetonas saturadas ejemplificadas.

20

25 Una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno incluidos en el compuesto de carbonilo saturado (C) (excepto para el átomo de hidrógeno del grupo aldehído del aldehído saturado (C-1)) puede estar sustituido con un sustituyente dentro de un intervalo que no conduce al deterioro de los efectos de la presente invención. El sustituyente se ejemplifica por un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo amida, un grupo ciano, y similares.

30 El contenido del compuesto de carbonilo saturado (C) con respecto al contenido de resina es de 0,01 ppm o más y menos de 100 ppm. El límite inferior del contenido con respecto al contenido de resina con preferencia es de 0,05 ppm, con mayor preferencia de 0,1 ppm, todavía con mayor preferencia de 0,15 ppm, y con preferencia en particular de 0,2 ppm. Por otro lado, el límite superior del contenido con respecto al contenido de resina con preferencia es de 95 ppm, con mayor preferencia 50 de ppm, todavía con mayor preferencia de 30 ppm, y con preferencia en particular de 20 ppm. Cuando el contenido es menor que el límite inferior, los efectos inhibidores 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 mayor que el límite superior, es probable que ocurra una reticulación que implica el compuesto de carbonilo saturado (C) en la composición de resina de manera significativa durante el moldeo en estado fundido, y se puede inducir la ocurrencia de gelificación. Por otra parte, es probable que la composición de resina sea de color. La frase "contenido del compuesto de carbonilo saturado (C) en la composición de resina" de acuerdo con lo denominado 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 de manera específica, una proporción con respecto al contenido de resina en la composición de resina seca.

35

40

Componente opcional

Compuesto de boro

45 El compuesto de boro inhibe la gelificación en el moldeo en estado fundido, y, además, inhibe una fluctuación de par de torsión de una máquina de moldeo por extrusión o similar, es decir, una variación de una viscosidad durante el calentamiento.

50 Los ejemplos del compuesto de boro incluyen: ácidos bóricos tales como ácido ortobórico, ácido metabórico y ácido tetrabórico; ésteres de ácido bórico, tales como borato de trietilo y borato de trimetilo; sales de ácido bórico, tales como sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de los ácidos bóricos mencionados con anterioridad, y bórax; hidruros de boro; y similares. De estos, se prefieren los ácidos bóricos y ácido ortobórico se prefiere más.

55 El límite inferior del contenido del compuesto de boro en la composición de resina con preferencia es de de 100 ppm, y con mayor preferencia de 150 ppm. El límite superior del contenido del compuesto de boro con preferencia es de 5.000 ppm, con mayor preferencia de 4.000 ppm, y aún con mayor preferencia de 3.000 ppm. Cuando el contenido del compuesto de boro es menor que el límite inferior, una fluctuación de par de torsión de una máquina de moldeo por extrusión o similar no puede ser suficientemente inhibida. Por otro lado, cuando el contenido del compuesto de boro es mayor que el límite superior, es probable que ocurra una gelificación durante el moldeo en estado fundido, y por lo tanto, la apariencia del artículo formado se puede deteriorar.

Compuesto de polieno conjugado

El compuesto de polieno conjugado inhibe la degradación oxidativa en el moldeo en estado fundido. El "compuesto de polieno conjugado" de acuerdo con lo denominado en la presente memoria significa un compuesto que tiene un enlace doble conjugado, que se refiere en general a, es decir, un compuesto que tiene dos o más enlaces dobles carbono-carbono y una estructura en la que un enlace doble carbono-carbono y un enlace simple carbono-carbono están conectados de manera alternada. El compuesto de polieno conjugado puede ser un dieno conjugado que incluye dos enlaces dobles que participan en la conjugación, un trieno conjugado que incluye tres enlaces dobles que participan en la conjugación, o un polieno conjugado que incluye cuatro o más enlaces dobles que participan en la conjugación. Además, el enlace doble conjugado puede estar presente en un número múltiple en una sola molécula sin estar conjugado uno con el otro. Por ejemplo, los compuestos que tienen tres estructuras de trieno conjugado en una sola molécula, tal como aceite de tung, también se pueden incluir en el compuesto de polieno conjugado.

El compuesto de polieno conjugado con preferencia tiene 7 o menos enlaces dobles conjugados. Cuando la composición de resina contiene un compuesto de polieno conjugado que tiene 8 o más enlaces dobles conjugados, es altamente probable que ocurra la coloración del artículo formado. El compuesto de polieno conjugado se puede utilizar ya sea solo, o se pueden utilizar dos o más tipos de los mismos en combinación. El compuesto de polieno conjugado con preferencia tiene de 4 a 30 átomos de carbono, y con mayor preferencia de 4 a 10 átomos de carbono. El compuesto de polieno conjugado con preferencia es un ácido polienocarboxílico alifático conjugado o una sal del mismo, mirceno, o una mezcla de dos o más de estos, y ácido sórbico, una sal de ácido sórbico (sorbato de sodio, sorbato de potasio, o similares) o una mezcla de de los mismos es más preferido. El ácido sórbico, una sal de ácido sórbico y una mezcla de los mismos exhiben efectos inhibidores superiores en la degradación oxidativa a altas temperaturas, y se prefieren también en vista de las propiedades higiénicas y disponibilidad dado que se utilizan industrialmente en términos generales también como aditivos alimentarios. El peso molecular del compuesto de polieno conjugado con preferencia es de 1000 o menos. Cuando el peso molecular del compuesto de polieno conjugado es mayor que 1000, el estado de dispersión del compuesto de polieno conjugado en el EVOH (A) y el EVOH (B) puede ser inferior, y la apariencia después del moldeo en estado fundido puede ser desfavorable. El límite inferior del contenido del compuesto de polieno conjugado en la composición de resina con preferencia es de de 0,01 ppm, y el límite superior del contenido con preferencia es de de 1.000 ppm. Cuando el contenido del compuesto de polieno conjugado es menor que el límite inferior, no pueden ser alcanzados de manera suficiente los efectos inhibidores sobre la degradación oxidativa en el moldeo en estado fundido. Por otro lado, cuando el contenido del compuesto de polieno conjugado es mayor que el límite superior, la gelificación de la composición de resina se puede facilitar.

La Solicitud de Patente Japonesa no Examinada, Publicación Núm. H9-71620 desvela que cuando se añade un compuesto de polieno conjugado en un paso después del paso de polimerización, se puede obtener una composición de resina que contiene menos materia gelificada generada en la formación; sin embargo, en la presente invención, dado que el compuesto de carbonilo saturado (C) también se añade 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, se puede obtener una composición de resina que también exhibe trabajabilidad a largo plazo superior.

Ácido acético

El ácido acético evita la coloración del artículo formado, y, además, inhibe la gelificación durante el moldeo en estado fundido. El límite inferior del contenido de ácido acético en la composición de resina con preferencia es de 50 ppm, con mayor preferencia de 100 ppm, todavía con mayor preferencia de 150 ppm, y con preferencia en particular de 200 ppm. El límite superior del contenido de ácido acético con preferencia es de 1000 ppm, con mayor preferencia de 500 ppm, y aún con mayor preferencia de 400 ppm. Cuando el contenido de ácido acético es menor que el límite inferior, no se pueden conseguir suficientes efectos preventivos de la coloración, y puede ocurrir el amarilleamiento del artículo formado. Por otro lado, el contenido de ácido acético es mayor que el límite superior, es probable que ocurra la gelificación en el moldeo por fusión, en particular, en el moldeo en estado fundido durante un período de tiempo largo, y en consecuencia, el aspecto del artículo formado se puede deteriorar.

Compuesto de fósforo

El compuesto de fósforo inhibe la coloración y la generación de defectos tales como rayas y ojos de pez, y, además, mejora la trabajabilidad a largo plazo. Los ejemplos del compuesto de fósforo incluyen varios tipos de ácidos fosfóricos tales como ácido fosfórico y ácido fosforoso, fosfatos, y similares.

El fosfato puede estar en cualquier forma de una sal de fosfato monobásico, una sal de fosfato dibásico y una sal de fosfato tribásico. Además, las especies catiónicas contenidas en el fosfato no están limitadas en particular, y se prefieren las sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos. De estas, dihidrógeno fosfato de sodio, dihidrógeno fosfato de potasio, hidrógeno fosfato de disodio y hidrógeno fosfato de dipotasio son los más preferidos, y dihidrógeno fosfato de sodio y hidrógeno fosfato de dipotasio son todavía más preferidos. El límite inferior del contenido del compuesto de fósforo en la composición de resina con preferencia es de 1 ppm. El límite superior del

contenido del compuesto de fósforo con preferencia es de 200 ppm. Cuando el contenido del compuesto de fósforo es menor que el límite inferior, o cuando el compuesto de fósforo es mayor que el límite superior, la estabilidad térmica se puede deteriorar, y es probable que se produzca la coloración y la ocurrencia de gelificación en el moldeo por fusión durante un largo período de tiempo.

5 *Otro componente opcional*

La composición de resina puede contener otro componente opcional, dentro de un intervalo que no conduce a un deterioro de los efectos de la presente invención. El otro componente opcional se ejemplifica por un metal alcalino, un antioxidante, un absorbente UV, un plastificante, un agente antiestático, un lubricante, un colorante, una carga, un estabilizante de calor, otra resina, y similares. La composición de resina puede contener dos o más tipos de estos componentes opcionales, y el contenido total del componente opcional con preferencia es de 1% en masa o menos con respecto a la composición de resina.

Los ejemplos del metal alcalino incluyen litio, sodio, potasio, y similares. Por otra parte, los ejemplos de la sal de metal alcalino incluyen sales de ácido carboxílico alifático, sales de ácidos carboxílicos aromáticos, complejos metálicos y similares de un metal monovalente, y los ejemplos específicos del mismo incluyen acetato de sodio, acetato de potasio, estearato de sodio, estearato de potasio, sal de sodio de ácido etilendiaminotetraacético, y similares. De éstos, se prefieren acetato de sodio y acetato de potasio. El contenido del metal alcalino en la composición de resina con preferencia es de de 20 ppm o más, y 1000 ppm o menos, y con mayor preferencia 50 ppm o más y 500 ppm o menos.

Se debe notar que con el fin de inhibir la gelificación, por ejemplo, un compuesto de fenol impedido, un compuesto de amina impedida, un compuesto de hidrotalcita o similares se pueden añadir. Estos se pueden utilizar ya sea solos, o dos o más tipos de los mismos se pueden utilizar en combinación. La cantidad del compuesto añadido para inhibir la gelificación de manera típica es de 0,01% en masa o más y el 1% en masa o menos.

Método de producción de la composición de resina

El método de producción de la composición de resina no está limitado en particular, con la condición de que el EVOH (A), el EVOH (B) y el compuesto de carbonilo saturado (C) se puedan combinar de manera homogénea. El EVOH (A) y el EVOH (B) se pueden obtener, por ejemplo, por medio de un método de producción que incluye los pasos de: la copolimerización de etileno con un éster de vinilo (de aquí en adelante, también se puede denominar como el "paso (1)"); y la saponificación del copolímero obtenido en el paso (1) (de aquí en adelante, también se puede denominar como el "paso (2)").

El procedimiento para la incorporación de la cantidad especificada del compuesto de carbonilo saturado (C) en la composición de resina no está limitado en particular, y se ejemplifica por medio de: un procedimiento en el que se añade la cantidad especificada del compuesto de carbonilo saturado (C) en el paso (1); un procedimiento en el que se añade la cantidad especificada del compuesto de carbonilo saturado (C) en el paso (2); un procedimiento en el que se añade la cantidad especificada del compuesto de carbonilo saturado (C) al EVOH (A) y el EVOH (B) obtenido en el paso (2); y similares.

Cuando se emplea el procedimiento en el que se añade la cantidad especificada del compuesto de carbonilo saturado (C) en el paso (1), o el procedimiento en el que se añade la cantidad especificada del compuesto de carbonilo saturado (C) en el paso (2), con el fin de incorporar una cantidad deseada del compuesto de carbonilo saturado (C) en la composición de resina resultante, es necesario incrementar la cantidad del compuesto de carbonilo saturado (C) añadido teniendo en cuenta la cantidad del compuesto de carbonilo saturado (C) que se consume en la reacción de polimerización en el paso (1) y/o la reacción de saponificación en el paso (2). Sin embargo, una cantidad demasiado grande del compuesto de carbonilo saturado (C) puede inhibir estas reacciones. Además, dado que la cantidad del compuesto de carbonilo saturado (C) que se consume puede variar dependiendo de las condiciones de la reacción de polimerización en el paso (1) o la reacción de saponificación en el paso (2), sería difícil regular el contenido del compuesto de carbonilo saturado (C) en la composición de resina. Por lo tanto, se prefiere un procedimiento en el que más tarde del paso (2) se añade la cantidad especificada del compuesto de carbonilo saturado (C) al EVOH (A) y EVOH (B) obtenido en el paso (2).

El procedimiento para la adición de la cantidad especificada del compuesto de carbonilo saturado (C) a la resina se ejemplifica por medio de: un procedimiento en el que se peletiza una mezcla de compuesto de carbonilo saturado (C) con la resina preparada de antemano, un procedimiento en el que un filamento obtenido por medio de deposición después de la saponificación del copolímero de etileno y éster de vinilo se impregna con el compuesto de carbonilo saturado (C); un procedimiento en el que un filamento obtenido por medio de deposición se impregna con el compuesto de carbonilo saturado (C) después de cortar el filamento; un procedimiento en el que el compuesto de carbonilo saturado (C) se añade a una solución de virutas redisueltas de una composición de resina seca un procedimiento en el cual se alimenta el compuesto de carbonilo saturado (C) para ser contenido en una masa fundida de la resina durante la extrusión; un procedimiento en el que un concentrado de color se produce por medio de la mezcla de una alta concentración del compuesto de carbonilo saturado (C) con una parte de la resina y la peletización de la mezcla, y el concentrado de color se combina en seco con la resina para dar una mezcla que

luego se amasa en estado fundido; y similares.

De estos, en vista de una posibilidad de dispersar de manera homogénea una ligera cantidad del compuesto de carbonilo saturado (C) en la resina, el procedimiento en el que se peletiza una mezcla de compuesto de carbonilo saturado (C) con la resina preparada de antemano se prefiere como el procedimiento para la adición del compuesto de carbonilo saturado (C). De manera específica, la adición del compuesto de carbonilo saturado (C) con preferencia se lleva a cabo por medio de la adición del compuesto de carbonilo saturado (C) a una solución preparada por medio de disolución de la resina en un buen solvente tal como un solvente mixto de agua y metanol, y la extrusión de la solución de mezcla resultante posterior en un solvente escaso a través de una boquilla o similar para permitir la deposición y coagulación, seguido por el lavado y el secado de la misma. En este procedimiento, la composición de resina se obtiene en forma de pélets en los que el compuesto de carbonilo saturado (C) se mezcla de manera homogénea con la resina.

El procedimiento para la incorporación de cada componente distinto del compuesto de carbonilo saturado (C) en la composición de resina se ejemplifica por medio de: un procedimiento en el que los pélets se mezclan con cada componente, seguido por el amasado en estado fundido; un procedimiento en el que cada componente se mezcla junto con el compuesto de carbonilo saturado (C) en la preparación de los pélets: un procedimiento en el que los pélets se sumergen en una solución que contiene cada componente, y similares. Se debe notar que un mezclador de cinta, un mezclador de alta velocidad, un amasador auxiliar, un rodillo de mezclado, una extrusora, un mezclador intensivo y similares se pueden emplear para la mezcla de los pélets y otros componentes.

Producto formado

El producto formado de acuerdo con otra forma de realización de la presente invención se puede formar a partir de la composición de resina descrita con anterioridad. El producto formado se ejemplifica por medio de: una película, una lámina, un recipiente, un tubo, una manguera, una fibra, un material de envasado, y similares. La "película" de acuerdo con lo denominado en la presente memoria significa un producto formado que de manera típica tiene un espesor de menos de 300 μm , si bien la "lámina" de acuerdo con lo denominado en la presente memoria significa un producto formado que de manera típica tiene un espesor de 300 μm o mayor. El producto formado se puede formar, por ejemplo, por medio de moldeo en estado fundido, y un procesamiento de formación secundaria, de acuerdo con lo necesario. Los ejemplos del método para el moldeo en estado fundido incluyen el moldeo por extrusión, la extrusión por inflación, el moldeo por soplado, el hilado por fusión, el moldeo por inyección, el moldeo por inyección y soplado, y similares. La temperatura de moldeo en estado fundido puede variar dependiendo del punto del EVOH (A), y similares de fusión, y con preferencia es de 150 °C o más y 270 °C o menos. Los ejemplos del procesamiento de formación secundaria incluyen el procesamiento de flexión, la formación al vacío, el moldeo por soplado, la formación en prensa, y similares.

Si bien el producto formado puede ser un producto formado que tiene una estructura de capa única constituida con solamente una capa de barrera formada a partir de la composición de resina (de aquí en adelante, también se puede denominar como "capa de barrera"), el producto formado con preferencia tiene una estructura de múltiples capas que incluye la capa de barrera, y otra capa laminada sobre por lo menos una cara de la capa de barrera, en vista de una mejora de las funciones de los mismos.

Los ejemplos del producto formado que tiene una estructura de múltiples capas incluyen hojas de múltiples capas, tubos de múltiples capas, fibras de múltiples capas, y similares. La otra capa que constituye el producto formado que tiene una estructura de múltiples capas con preferencia es de, por ejemplo, una capa de resina termoplástica formada a partir de la resina termoplástica. Cuando el producto formado tiene una estructura de múltiples capas que incluye la capa de barrera y la capa de resina termoplástica, el producto formado exhibe características de apariencia superiores y propiedades de estiramiento por calor.

Los ejemplos de la resina termoplástica incluyen: polietilenos de alta densidad, de densidad media o de baja densidad; polietilenos preparados a través de la copolimerización con acetato de vinilo, un éster de ácido acrílico, o una α -olefina tal como buteno o hexeno; ionómeros; homopolímeros de polipropileno; polipropilenos preparados a través de copolimerización con una α -olefinas tales como etileno, buteno o hexeno; poliolefinas tales como polipropilenos modificados obtenidos por medio de la mezcla de un polímero de caucho en polipropilenos; resinas obtenidas por medio de la adición o injerto de anhídrido maleico a estas resinas; poliésteres; y similares.

Además, los ejemplos de la resina termoplástica incluyen poliamidas, poliestirenos, cloruros de polivinilo, resinas acrílicas, poliuretanos, policarbonatos, acetatos de polivinilo, y similares.

De estos, como la resina termoplástica, se prefieren los polietilenos, polipropilenos, poliamidas y poliésteres. El material de resina específica para la formación de la capa de resina termoplástica con preferencia es una película de polipropileno sin estirar o una película de nylon 6.

Si bien la estructura de capas del artículo formado que tiene una estructura de múltiples capas no está limitado en particular, en vista de la capacidad de formación y el costo, los ejemplos típicos de los mismos incluyen "capa de resina termoplástica/capa de barrera/capa de resina termoplástica", "capa de barrera/capa de resina adhesiva/capa de resina termoplástica", "capa de resina termoplástica/capa de resina adhesiva/capa de barrera/capa de resina

adhesiva/capa de resina termoplástica". De estas estructuras de capas, se prefieren la "capa de resina termoplástica/capa de barrera/capa de resina termoplástica" y la "capa de resina termoplástica/capa de resina adhesiva/capa de barrera/capa de resina adhesiva/capa de resina termoplástica". En un caso en el que se proporciona la capa de resina termoplástica en los dos lados exteriores de la capa de barrera, las capas de resina termoplástica provistas como dos capas externas pueden estar formadas por resinas diferentes entre sí, o pueden estar formadas por una resina idéntica.

El método para la producción del producto formado que tiene una estructura de múltiples capas no está limitado en particular, y los ejemplos del mismo incluyen: un proceso de laminación por extrusión, un proceso de laminación en seco, un proceso de moldeo por extrusión y soplado, un proceso de laminación por coextrusión, un proceso de moldeo por coextrusión, un proceso de moldeo por tubo de coextrusión, un proceso de moldeo por soplado de coextrusión, un proceso de moldeo por coinyección, un proceso de revestimiento en solución, y similares.

De estos, el método para la producción de la lámina de múltiples capas con preferencia es del proceso de laminación por coextrusión o el proceso de moldeo por coextrusión, y con mayor preferencia el proceso de moldeo por coextrusión. Cuando la capa de barrera y la capa de resina termoplástica se laminan por medio de cualquiera de los procesos mencionados con anterioridad, la lámina de múltiples capas se puede producir con facilidad y de manera fiable, lo que da como resultado más características de apariencia superiores y propiedades de estiramiento por calor de la lámina de múltiples capas.

Los ejemplos del procedimiento para la formación adicional de un producto formado por el uso de la lámina de múltiples capas incluyen un proceso de estiramiento por calor, un proceso de formación al vacío, un proceso de formación a presión, un proceso de formación al vacío/presión, un proceso de moldeo por soplado, y similares. Estos procesos de formación/moldeo de manera típica se llevan a cabo a una temperatura que cae dentro del intervalo del punto de fusión del EVOH o por debajo. De éstos, se prefieren el proceso de estiramiento por calor y el proceso de formación al vacío/presión. En el proceso de estiramiento por calor, la lámina de múltiples capas se calienta, y luego se estira a lo largo de una dirección o en una pluralidad de direcciones para lograr la formación. En el proceso de formación al vacío/presión, la lámina de múltiples capas se calienta, y se forma por el uso de una combinación de un vacío y una presión. A modo de un ejemplo del producto formado, un material de envasado formado a partir de la lámina de múltiples capas mencionada con anterioridad por el uso del proceso de estiramiento por calor se puede producir con facilidad y de manera fiable, y, de manera adicional, puede exhibir características de apariencia superiores y marcas de flujo inhibidas. Un recipiente formado a partir de la lámina de múltiples capas mencionada con anterioridad por el uso del proceso de formación al vacío/presión se puede producir con facilidad y de manera fiable, y, de manera adicional, puede exhibir características de apariencia superiores y marcas de flujo inhibidas. Además, la continuidad de la capa de composición de resina se puede mantener, lo que conduce a propiedades de barrera a los gases superiores.

En el caso del proceso de estiramiento por calor, la resina termoplástica que se puede utilizar con preferencia es estirable a una temperatura de estiramiento por calor que cae dentro de un intervalo representado por la siguiente desigualdad (2).

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

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 un caso en el que el material de envasado se produce por el uso de la lámina de múltiples capas descrita con anterioridad a través del proceso de estiramiento por calor, cuando la resina se utiliza como la resina termoplástica, se pueden exhibir más características de apariencia superiores, y, además, se pueden inhibir de manera adicional los defectos tales como grietas.

De manera alternativa, el producto formado también se puede formar a través de un proceso de moldeo por estiramiento-soplado y coinyección por el uso de la composición de resina mencionada con anterioridad y otra composición de resina. En el proceso de moldeo por estiramiento-soplado y coinyección, un producto preformado que tiene la estructura de múltiples capas a través de moldeo por coinyección por el uso de dos o más tipos de composiciones de resina, y posteriormente el producto preformado se somete al moldeo por estiramiento por calor y soplado. Debido a que se forma por el uso de la composición de resina que presenta las características mencionadas con anterioridad a través del proceso de moldeo por estiramiento-soplado y coinyección, el producto formado se puede producir con facilidad y de manera fiable, y puede mostrar características de apariencia superiores y marcas de flujo inhibidas. Los ejemplos de la otra composición de resina incluyen la resina termoplástica mencionada con anterioridad, y similares.

Se debe notar que los restos generados en la realización de la termoformación tal como el moldeo por extrusión y el moldeo por soplado, o similares se pueden mezclar con la capa de resina termoplástica para su reciclado, o se pueden utilizar por separado como una capa de recuperación.

En el proceso de formación a vacío/presión mencionado con anterioridad; la lámina de múltiples capas, por ejemplo, se calienta para ablandarla, y a partir de ese entonces se forma de manera tal que se adapte a una forma de la matriz. Los ejemplos del método de formación incluyen un proceso en el que la formación se lleva a cabo de manera

tal que quepa en una forma de la matriz por medio de vacío o aire comprimido, que se puede utilizar en combinación con un tapón. Además, si es necesario (un proceso directo, un proceso de caída, un proceso de aire de deslizamiento, un proceso de recuperación, un proceso asistido por tapones, y similares), un proceso de formación por presión, y similares. Varios tipos de condiciones de formación, tales como la temperatura de formación, el grado de vacío y la presión del aire comprimido y la velocidad de formación se pueden determinar de manera apropiada de acuerdo con la forma del tapón y/o la matriz o las propiedades de una película y/o una lámina como material de base, y similares.

La temperatura de formación no está limitada en particular, con la condición de que la resina se ablande lo suficiente para ser formada en la temperatura. Por ejemplo, en un caso en el que la lámina de múltiples capas se somete a termoformación, se desea que la temperatura de calentamiento no sea: demasiado alta donde se produce el derretimiento de la lámina de múltiples capas por medio de calentamiento o la rugosidad de una superficie metálica de una placa de calentador se transfiera a la lámina de múltiples capas, o demasiado baja, donde la conformación no se puede alcanzar de manera suficiente. De manera específica, la temperatura de la lámina de múltiples capas es 50 °C a 180 °C, de manera adecuada de 60 °C a 160 °C.

El recipiente de acuerdo con todavía otra forma de realización de la presente invención se produce por medio de la termoformación de la lámina de múltiples capas en una forma tridimensional de manera tal que una parte rebajada se proporcione en el plano de la lámina de múltiples capas. El recipiente se forma de manera adecuada a través del proceso de formación al vacío/presión mencionado con anterioridad. La forma de la parte rebajada se decide de acuerdo con la forma de los contenidos. En particular, dado que la profundidad de la parte rebajada es mayor, o dado que la forma de la parte rebajada es menos suave, el efecto de mejora ejercido por la presente invención es significativo, dado que para tal forma de la parte rebajada, los laminados típicos de EVOH tienen más probabilidades de provocar irregularidades en el grosor, lo que conduce al adelgazamiento extremo en las porciones de esquina y similares. En un caso en el que el recipiente se forma a partir de una lámina de múltiples capas que tiene todo un espesor de capa de menos de aproximadamente 300 µm, los efectos de la invención se pueden exhibir de manera más eficaz a una proporción de estiramiento (S) de manera adecuada de 0,2 o mayor, de manera más adecuada de 0,3 o mayor, y de manera aún más adecuada de 0,4 o mayor. De manera alternativa, en un caso en el que el recipiente se forma a partir de una lámina de múltiples capas que tiene todo el espesor de capa de aproximadamente 300 µm o mayor, los efectos de la invención se pueden exhibir de manera más eficaz a una proporción de estiramiento (S) de manera adecuada de 0 ± 0,3 o mayor, de manera más adecuada 0,5 o mayor, y de manera aún más adecuada 0,8 o mayor.

La proporción de estiramiento (S) de acuerdo con lo denominado en la presente memoria significa un valor calculado por el uso de la siguiente fórmula (3).

$$S = (\text{una profundidad del recipiente}) / (\text{el diámetro del mayor círculo inscrito en la abertura del recipiente}) \cdots (3)$$

En otras palabras, la proporción de estiramiento (S) es un valor obtenido por medio de la división de un valor de la profundidad de la parte inferior de la parte rebajada del recipiente por un valor del diámetro de la tangente del círculo inscrito más grande a la forma de la parte rebajada (abertura) proporcionada en el plano de la lámina de múltiples capas. El valor del diámetro del círculo inscrito más grande corresponde a, por ejemplo: un diámetro de una forma circular cuando la forma de la abertura de la parte rebajada es circular; un eje menor de una forma elíptica cuando la forma de la abertura de la parte rebajada es elíptica; y una longitud del lado más corto de una forma rectangular cuando la forma de la abertura de la parte rebajada es rectangular.

Ejemplos

De aquí en adelante, la presente invención se explica de manera específica por medio de Ejemplos, pero la presente invención de ningún modo está limitada a estos Ejemplos. Se debe notar que cada determinación cuantitativa en estos Ejemplos se llevó a cabo por el uso del siguiente método.

Determinación del contenido de humedad de pélets de EVOH hidratados

Se determinó el contenido de humedad de los pélets de EVOH hidratados en condiciones que implican una temperatura de secado de 180 °C, un período de tiempo de secado de 20 min y una cantidad de muestra de aproximadamente 10 g por el uso de un analizador de humedad halógeno "HR73" disponible de Mettler-Toledo International Inc. El contenido de humedad del EVOH hidratado establecido en lo siguiente se expresa en % en masa con respecto a la masa del EVOH seco.

Contenido de etileno y grado de saponificación de los EVOH (A) y (B)

La determinación se hizo con base en RMN de ¹H registrado en un aparato de resonancia magnética nuclear (modelo "JNM-GX-500" disponible de JEOL, Ltd.) por el uso de DMSO-d₆ como solvente para la medición.

Determinación cuantitativa de ácidos carboxílicos e iones de ácido carboxílico

Se molieron pélets de EVOH secos por medio de molienda por congelación. Por lo tanto, el EVOH molido resultante

se tamizó con un tamiz que tiene una dimensión nominal de 1 mm (de acuerdo con un estándar de tamiz normal JIS Z8801-1 a 3). Diez gramos del polvo de EVOH que había pasado el tamiz y 50 ml de agua de intercambio iónico se cargaron en un matraz de Erlenmeyer de 100 ml tapado, y se agitó 95 °C durante 10 horas, después de que el matraz de Erlenmeyer tapado estuviera equipado con un condensador de enfriamiento. Dos ml de la solución resultante se diluyeron con 8 ml de agua de intercambio iónico. La cantidad de un ion de ácido carboxílico en esta solución diluida se determinó de manera cuantitativa por el uso de una cromatografía de iones "ICS-1500", disponible de Yokogawa Electric Corporation de acuerdo con las siguientes condiciones de medición, con lo cual se calculó la cantidad del ácido carboxílico y el ion de ácido carboxílico. Se debe observar que en la determinación cuantitativa, se utilizó una curva de calibración creada por el uso de un ácido monocarboxílico o un ácido carboxílico polihídrico.

Condiciones de medición:

columna: "IonPac ICE-ASL (9φ x 250 mm, detector de conductividad eléctrica)" disponible de DIONEX;
 eluyente: 1,0 mmol/L de solución de ácido octanosulfónico acuoso;
 temperatura de medición: 35 °C;
 tasa de flujo de eluyente: 1 ml/min.; y
 cantidad utilizada para el análisis: 50 µL.

Determinación cuantitativa de iones metálicos

En un recipiente de presión de politetrafluoroetileno disponible de Actac Project Services Corporation se cargaron 0,5 g de pélets de EVOH secos, y de manera adicional se añadieron al mismo 5 ml de ácido nítrico para el análisis exacto disponible de Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Después de que el recipiente de presión se dejó reposar durante 30 minutos, el recipiente se cerró con un labio de tapa que tiene un disco de ruptura, y los pélets de EVOH secos se trataron a 150 °C durante 10 min, y luego a 180 °C durante 10 min por el uso de un sistema de descomposición de alta velocidad de microondas "speedwave MWS-2", disponible en Actac Project Services Corporation, por medio del cual se descompusieron los pélets de EVOH secos. En un caso en el que la descomposición de los pélets de EVOH secos era incompleta, las condiciones de tratamiento se ajustaron de manera apropiada. El producto de descomposición resultante se diluyó con 10 ml de agua de intercambio iónico, todo el líquido se transfirió a un matraz volumétrico de 50 ml, y el volumen del líquido se ajustó a 50 ml con agua de intercambio iónico, por lo que se preparó una solución de producto de descomposición.

La solución de producto de descomposición obtenida de este modo se sometió a un análisis de determinación cuantitativa en la longitud de onda de medición que se indica a continuación por el uso de un espectrofotómetro de emisión óptica ICP "Optima 4300 DV" disponible de PerkinElmer Japan Co., Ltd., con lo que las cantidades del ion metálico, el compuesto de fósforo y el compuesto de boro se determinaron de manera cuantitativa. La cantidad del compuesto de fósforo se calculó como una masa en términos del elemento de fósforo equivalente después de la determinación cuantitativa del elemento de fósforo. El contenido del compuesto de boro se calculó como una masa en términos del ácido bórico equivalente.

Na: 589,592 nm;

K: 766,490 nm;

Mg: 285,213 nm;

Ca: 317,933 nm;

40 P: 214,914 nm;

B: 249,667 nm;

Si: 251,611 nm;

Al: 396,153 nm;

Zr: 343.823 nm;

45 Ce: 413.764 nm;

W: 20,912 nm; y

Mo: 202.031 nm.

Determinación cuantitativa del compuesto de carbonilo saturado (C)

Una solución de 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) se preparó por medio de la adición de 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 50% en masa de DNPH. Se añadieron pélets de muestra en una cantidad de 1 g a 20 ml de la solución de DNPH, y los pélets de muestra se disolvieron a 35 °C durante 1 hora con agitación. Se añadió acetonitrilo a esta solución para permitir la precipitación y la sedimentación del contenido de resina, seguido por filtración, y la solución resultante se concentró, por lo que se obtuvo una muestra de extracción. Esta muestra de extracción se analizó para la determinación cuantitativa por medio de cromatografía de líquidos de alto rendimiento en las siguientes condiciones, con lo que se determinó de manera cuantitativa el compuesto de carbonilo saturado (C). En la determinación cuantitativa, se utilizó una curva de calibración creada a partir de una reacción de una muestra auténtica de cada compuesto de carbonilo saturado (C) con la solución de DNPH. Se debe notar que el límite de la detección inferior del compuesto de carbonilo saturado (C) fue de 0,01 ppm.
- 5
- 10 columna: TSKgel ODS-80Ts (disponible de Tosoh Corporation)
fase móvil: agua/acetonitrilo = 52: 48 (proporción en volumen)
detector: detector de matriz de fotodiodos (360 nm), TOF-MS

Determinación cuantitativa de compuesto de polieno conjugado

- Se molieron pélets de la composición de resina en seco por medio de molienda por congelación, y 10 g de una materia molida obtenida por medio de la eliminación de las partículas gruesas por el uso de un tamiz que tiene una dimensión nominal de 0,150 mm (100 de malla, de acuerdo con JIS Z8801-1 a 3) se envasó en un aparato de extracción Soxhlet para ejecutar un tratamiento de extracción por el uso de 100 ml de cloroformo durante 48 horas. Este líquido de extracción se analizó para la determinación cuantitativa por medio de cromatografía líquida de alto rendimiento para determinar de manera cuantitativa la cantidad del compuesto de polieno conjugado. Se debe notar que en la determinación cuantitativa, se utilizó una curva de calibración creada por el uso de una muestra auténtica de cada compuesto de polieno conjugado.
- 15
- 20

Síntesis de EVOH (A)

Ejemplo de Síntesis 1

- Por el uso de un reactor de presión de 250 L, la polimerización se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones para sintetizar un copolímero de etileno y acetato de vinilo.
- 25

Cantidad cargada
acetato de vinilo: 83,0 kg
metanol: 17,4 kg
nitrilo de 2,2'-azobisisobutilo: 66,4 g
temperatura de polimerización: 60 °C

30

Condiciones de polimerización
presión de etileno en el tanque de polimerización: 3,9 MPa
período de tiempo de polimerización: 3,5 horas

- La conversión de acetato de vinilo en la polimerización fue de 36%. Después de que el ácido sórbico se añadió a la mezcla de reacción de copolimerización resultante, la mezcla 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 por medio de la introducción de vapor de metanol de la parte inferior de la torre, por lo que se obtuvo un 41% en masa de una solución de metanol del copolímero de etileno y acetato de vinilo. Este copolímero de etileno y acetato de vinilo tenía un contenido de etileno de 32% en moles. Esta solución de metanol del copolímero de etileno y acetato de vinilo se cargó en un reactor de saponificación, y se añadió una solución de hidróxido de sodio en metanol (80 g/L) con el 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. La temperatura de esta solución se elevó a 60 °C, y la reacción se dejó mientras se soplaba gas nitrógeno en el reactor durante aproximadamente 4 horas. Después, esta solución se extruyó en agua de una placa de matriz provista de una abertura circular para permitir la deposición, seguido por el corte para dar pélets que tenían un diámetro de aproximadamente 3 mm y una longitud de aproximadamente 5 mm. Los pélets se sometieron a una extracción del licor por el uso de un separador centrífugo, y una operación de adición, además, de una gran cantidad de agua a la misma y la extracción del licor de los pélets se repitió para lavar los pélets, por lo cual se obtuvieron pélets de EVOH (A). El grado de saponificación del EVOH (A) obtenido de este modo fue de 99,95% en moles.
- 35
- 40
- 45
- 50 Además, los EVOH (A) que tienen un contenido de etileno predeterminado (grado de saponificación: 99,95% en moles) que se muestran en la Tabla 1 a continuación se sintetizaron de una manera similar al procedimiento descrito con anterioridad.

Ejemplo de Síntesis 2

- Los pélets se obtuvieron por medio de la polimerización, la saponificación, la peletización y el lavado de una manera similar a la del Ejemplo de Síntesis 1, excepto que se suministró propanal con el fin de estar contenido en una cantidad de 0,5 ppm con respecto al EVOH durante la polimerización. El grado de saponificación del EVOH (A)
- 55

obtenido de este modo fue de 99,95% en moles.

Ejemplo de Síntesis 3

5 Los pélets se obtuvieron por medio de la polimerización, la saponificación, la peletización y el lavado de una manera similar a la del Ejemplo de Síntesis 1, excepto que se suministró acetona con el fin de estar contenido en una cantidad de 0,5 ppm con respecto al EVOH durante la polimerización. El grado de saponificación del EVOH (A) obtenido de este modo fue de 99,95% en moles.

Síntesis de EVOH (B)

Ejemplo de Síntesis 4

10 Se sintetizó el EVOH (B) que tenía un contenido de etileno de 44% en moles y un grado de saponificación de 99,95% en moles en la forma de pélets de una manera similar al método de síntesis del EVOH (A) de acuerdo con el Ejemplo de Síntesis 1.

Además, se sintetizaron los EVOH (B) que tenían un contenido de etileno predeterminado que se muestran en la Tabla 1 a continuación (grado de saponificación: 99,95% en moles) de una manera similar.

Ejemplo de Síntesis 5

15 Se sintetizó el EVOH (B) que tenía un contenido de etileno de 44% en moles y un grado de saponificación de 90% en moles en la forma de pélets de una manera similar al método de síntesis del EVOH (A) de acuerdo con el Ejemplo de Síntesis 2.

Ejemplo de Síntesis 6

20 Se sintetizó el EVOH (B) que tenía un contenido de etileno de 44% en moles y un grado de saponificación de 90% en moles en la forma de pélets de una manera similar al método de síntesis del EVOH (A) de acuerdo con el Ejemplo de Síntesis 3.

Ejemplo de Síntesis 7

25 Un EVOH modificado (B) se sintetizó por el uso de epoxipropano y el EVOH (B) que tenía un contenido de etileno de 44% en moles y un grado de saponificación del 99,95% en moles, que se obtuvo en el Ejemplo de Síntesis 4 descrito con anterioridad, en "TEM-35BS" (37 mmφ, L/D = 52,5) disponible de Tohiba Machine Co., Ltd., por medio de la inyección de epoxipropano de un barril C9 en condiciones que implican los barriles C2 y C3 a 200 °C, los barriles C4 a C15 a 240 °C y el número de revoluciones de 400 rpm. El grado de modificación del EVOH modificado (B) resultante con respecto a las unidades totales de alcohol vinílico fue de 8% en moles.

30 En el caso del grado de saponificación de 99,95% en moles, el punto de fusión de los EVOH obtenidos fue de 160 °C, 165 °C, 177 °C, 183 °C, 191 °C y 208 °C para el 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 del grado de saponificación de 90% en moles y el contenido de etileno de 44% en moles, el punto de fusión del EVOH obtenido fue de 134 °C. El punto de fusión del EVOH modificado (B) fue de 106 °C.

Preparación de la composición de resina

35 *Ejemplos 1 a 10, 14 y 15, y Ejemplos Comparativos 2 a 4*

40 Veinte kg de los pélets de EVOH (A) obtenidos en el Ejemplo de Síntesis 1 descrito con anterioridad se añadieron a 180 kg de un solvente mixto de agua y metanol (proporción en masa: agua/metanol = 40/60), y la mezcla se agitó a 60 °C durante 6 horas para disolver los pélets por completo. A la solución obtenida de este modo se añadieron cantidades predeterminadas de propanal y ácido sórbico, y esta mezcla se agitó de manera adicional durante 1 hora de manera tal que el propanal se disolviera por completo, por lo que se obtuvo una solución de resina. Esta solución de resina se extruyó de manera continua desde una boquilla que tenía un diámetro de 4 mm en un baño de coagulación que contenía una mezcla de agua y metanol (proporción en masa: agua/metanol = 90/10) ajustado a 0 °C para dar una forma de hebra. Esta hebra se introdujo en una máquina de peletización para obtener virutas de resina porosa. Las virutas obtenidas se lavaron con una solución acuosa de ácido acético y agua de intercambio iónico. Las virutas se separaron del líquido de lavado, seguido por la extracción del licor, y después se secaron en una secadora de aire caliente a 80 °C durante 4 horas y de manera adicional 100 °C durante 16 horas, para obtener pélets de EVOH (A) que contenían propanal. El contenido de cada componente en los pélets obtenidos se determinó de manera cuantitativa de acuerdo con el método para la determinación cuantitativa, y el contenido se designó como el contenido en el EVOH (A). Del mismo modo, se obtuvieron pélets de EVOH (B) que contenía propanal de una manera similar a partir del EVOH (B) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 4 o el Ejemplo de Síntesis 5 descrito con anterioridad. En este procedimiento, los pélets de EVOH (A) que contenían propanal se prepararon de manera tal que el contenido de propanal con respecto a la masa total del EVOH (A) y el EVOH (B) estuviera de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 1 por medio de la determinación del contenido de propanal en el EVOH (B) de antemano a

través del método mencionado con anterioridad para la determinación cuantitativa, y el ajuste de la cantidad de propanal añadido y la concentración de cada componente en la solución acuosa para el tratamiento de inmersión de acuerdo con este procedimiento.

5 Los pélets de EVOH (A) que contenían propanal, y los pélets de EVOH (B) o los pélets de EVOH (B) que contenían propanal preparados de acuerdo con lo descrito con anterioridad se mezclaron de manera tal que cada contenido estuviera de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 1. Después de la combinación en seco, la combinación se sometió a extrusión y peletización por el uso de una extrusora de doble tornillo ("2D25W", disponible de Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.; 25 mmφ, una temperatura de la matriz de 220 °C, una velocidad de rotación del tornillo de 100 rpm) bajo una atmósfera de nitrógeno, por lo que se obtuvieron los pélets de composición de resina pretendidos.

10 *Ejemplo 11*

Veinte kg de los pélets de EVOH (A) obtenidos en el Ejemplo de Síntesis 1 se añadieron a 180 kg de un solvente mixto de agua y metanol (proporción en masa: agua/metanol = 40/60), y la mezcla se agitó a 60 °C durante 6 horas para disolver los pélets por completo. A la solución obtenida de este modo se añadieron cantidades predeterminadas de propanal y ácido sórbico, y esta mezcla se agitó de manera adicional durante 1 hora de manera tal que el propanal se disolviera por completo, por lo que se obtuvo una solución de resina. Esta solución de resina se extruyó de manera continua desde una boquilla que tenía un diámetro de 4 mm en un baño de coagulación que contenía una mezcla de agua y metanol (proporción en masa: agua/metanol = 90/10) ajustado a 0 °C para dar una forma de hebra. Esta hebra se introdujo en una máquina de peletización para obtener virutas de resina porosa. Las virutas obtenidas se lavaron con una solución acuosa de ácido acético y agua de intercambio iónico. Las virutas se separaron del líquido de lavado, seguido por la extracción del licor, y después se secaron en una secadora de aire caliente a 80 °C durante 4 horas y de manera adicional 100 °C durante 16 horas, para obtener pélets de EVOH (A) que contenían propanal. El contenido de cada componente en los pélets obtenidos se determinó de manera cuantitativa de acuerdo con el método para la determinación cuantitativa, y el contenido se designó como el contenido en el EVOH (A). Del mismo modo, se obtuvieron pélets de EVOH (B) que contenían propanal de una manera similar a partir del EVOH modificado (B) obtenidos en el Ejemplo de Síntesis 7 descrito con anterioridad. En este procedimiento, los pélets de composición de resina se prepararon de una manera similar al procedimiento descrito con anterioridad de manera tal que el contenido de propanal con respecto a la masa total del EVOH (A) y el EVOH (B) estuviera de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 1 por medio de la determinación del contenido de propanal en el EVOH (B) de antemano a través del método mencionado con anterioridad para la determinación cuantitativa, y el ajuste de la cantidad de propanal añadido y la concentración de cada componente en la solución acuosa para el tratamiento de inmersión de acuerdo con este procedimiento.

Ejemplo 12

Se prepararon pélets de composición de resina que contenían butanal de una manera similar a la del Ejemplo 1 excepto que se utilizó butanal en lugar de propanal en el Ejemplo 1.

35 *Ejemplo 13*

Se prepararon pélets de composición de resina que contenían hexanal de una manera similar a la del Ejemplo 1 excepto que se utilizó hexanal en lugar de propanal en el Ejemplo 1.

Ejemplos 16 a 25, 29 y 30, y Ejemplos Comparativos 6 a 8

40 Veinte kg de los pélets de EVOH (A) obtenidos en el Ejemplo de Síntesis 1 se añadieron a 180 kg de un solvente mixto de agua y metanol (proporción en masa: agua/metanol = 40/60), y la mezcla se agitó a 60 °C durante 6 horas para disolver los pélets por completo. A la solución obtenida de este modo se añadieron cantidades predeterminadas de acetona y ácido sórbico, y esta mezcla se agitó de manera adicional durante 1 hora de manera tal que la acetona se disolviera por completo, por lo que se obtuvo una solución de resina. Esta solución de resina se extruyó de manera continua desde una boquilla que tenía un diámetro de 4 mm en un baño de coagulación que contenía una mezcla de agua y metanol (proporción en masa: agua/metanol = 90/10) ajustado a 0 °C para dar una forma de hebra. Esta hebra se introdujo en una máquina de peletización para obtener virutas de resina porosa. Las virutas obtenidas se lavaron con una solución acuosa de ácido acético y agua de intercambio iónico. Las virutas se separaron del líquido de lavado, seguido por la extracción del licor, y después se secaron en una secadora de aire caliente a 80 °C durante 4 horas y de manera adicional 100 °C durante 16 horas, para obtener pélets de EVOH (A) que contenían acetona. El contenido de cada componente en los pélets obtenidos se determinó de manera cuantitativa de acuerdo con el método para la determinación cuantitativa, y el contenido se designó como el contenido en el EVOH (A). Del mismo modo, se obtuvieron pélets de EVOH (B) que contenían acetona de una manera similar a partir del EVOH (B) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 4 o el Ejemplo de Síntesis 6 descrito con anterioridad. En este procedimiento, los pélets de EVOH (B) que contenían acetona se prepararon de manera tal que el contenido de acetona con respecto a la masa total del EVOH (A) y el EVOH (B) estuviera de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 2 por medio de la determinación del contenido de acetona en el EVOH (B) de antemano a través del método mencionado con anterioridad para la determinación cuantitativa, y el ajuste de la cantidad de acetona añadida y la concentración de cada componente en la solución acuosa para el tratamiento de inmersión de

acuerdo con este procedimiento.

Ejemplo 26

5 Veinte kg de los pélets de EVOH (A) obtenidos en el Ejemplo de Síntesis 1 se añadieron a 180 kg de un solvente mixto de agua y metanol (proporción en masa: agua/metanol = 40/60), y la mezcla se agitó a 60 °C durante 6 horas para disolver los pélets por completo. A la solución obtenida de este modo se añadieron cantidades predeterminadas de acetona y ácido sórbico, y esta mezcla se agitó de manera adicional durante 1 hora de manera tal que la acetona se disolviera por completo, por lo que se obtuvo una solución de resina. Esta solución de resina se extruyó de manera continua desde una boquilla que tenía un diámetro de 4 mm en un baño de coagulación que contenía una mezcla de agua y metanol (proporción en masa: agua/metanol = 90/10) ajustado a 0 °C para dar una forma de hebra. Esta hebra se introdujo en una máquina de peletización para obtener virutas de resina porosa. Las virutas obtenidas se lavaron con una solución acuosa de ácido acético y agua de intercambio iónico. Las virutas se separaron del líquido de lavado, seguido por la extracción del licor, y después se secaron en una secadora de aire caliente a 80 °C durante 4 horas y de manera adicional 100 °C durante 16 horas, para obtener pélets de EVOH (A) que contenían acetona. El contenido de cada componente en los pélets obtenidos se determinó de manera cuantitativa de acuerdo con el método para la determinación cuantitativa, y el contenido se designó como el contenido en el EVOH (A). Del mismo modo, se obtuvieron pélets de EVOH (B) que contenían acetona de una manera similar a partir del EVOH modificado (B) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 7 descrito con anterioridad. En este procedimiento, los pélets de composición de resina se prepararon de una manera similar al procedimiento descrito con anterioridad de manera tal que el contenido de acetona con respecto a la masa total del EVOH (A) y el EVOH (B) estuviera de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 2 por medio de la determinación del contenido de acetona en el EVOH (B) de antemano a través del método mencionado con anterioridad para la determinación cuantitativa, y el ajuste de la cantidad de acetona añadida y la concentración de cada componente en la solución acuosa para el tratamiento de inmersión de acuerdo con este procedimiento.

Ejemplo 27

25 Se prepararon pélets de composición de resina que contenían metil etil cetona de una manera similar a la del Ejemplo 16 excepto que se utilizó metil etil cetona en lugar de acetona en el Ejemplo 16.

Ejemplo 28

Se prepararon pélets de composición de resina que contenían 2-hexanona de una manera similar a la del Ejemplo 16 excepto que se utilizó 2-hexanona en lugar de acetona en el Ejemplo 16.

30 *Ejemplo Comparativo 1*

Veinte kg de los pélets obtenidos en el Ejemplo de Síntesis 2 se lavaron con una solución acuosa de ácido acético, y agua de intercambio iónico. Las virutas se separaron del líquido de lavado, seguido por la extracción del licor, y después se secaron en una secadora de aire caliente a 80 °C durante 4 horas y de manera adicional 100 °C durante 16 horas para obtener pélets de EVOH (A). Del mismo modo, el EVOH (B) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 5 descrito con anterioridad se trató de una manera similar, y a partir de entonces los pélets de la composición de resina se prepararon de una manera similar al procedimiento descrito con anterioridad.

Ejemplo Comparativo 5

40 Veinte kg de los pélets obtenidos en el Ejemplo de Síntesis 3 se lavaron con una solución acuosa de ácido acético y agua de intercambio iónico. Las virutas se separaron del líquido de lavado, seguido por la extracción del licor, y después se secaron en una secadora de aire caliente a 80 °C durante 4 horas y de manera adicional 100 °C durante 16 horas para obtener pélets de EVOH (A). Del mismo modo, el EVOH (B) obtenido en el Ejemplo de Síntesis 6 se trató de una manera similar, y a partir de entonces los pélets de la composición de resina se prepararon de una manera similar al procedimiento descrito con anterioridad.

Evaluación de la composición de resina

45 Cada composición de resina obtenida de este modo se evaluó por medio de los siguientes métodos. Los resultados de las evaluaciones se muestran juntos en las Tablas 1 y 2.

Olor durante el moldeo

50 En un tubo de muestra de vidrio de 100 ml se cargaron 20 g de pélets de muestra de la composición de resina, y la abertura del tubo de muestra se cubrió con una tapa de papel de aluminio. A continuación, el tubo de muestra se calentó en una secadora de aire caliente a 220 °C durante 30 min. El tubo de muestra se sacó de la secadora y se dejó enfriar a temperatura ambiente durante 30 min. Después de ello, el tubo de muestra se agitó dos o tres veces, y luego se hizo una evaluación del olor después de quitar la tapa de lámina de aluminio. La intensidad del olor de los pélets de muestra se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

A: no se reconoce un olor;

B: se reconoce ligeramente un olor; y

C: se reconoce claramente un olor.

Efecto inhibidor de marcas de flujo

- 5 Por el uso de un aparato de extrusión de un solo tornillo ("D2020" disponible de Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.; D (mm) 20, L/D = 20, proporción de compresión = 2,0, tornillo: vuelo completo), una película de capa única que tiene un espesor de 150 µm se produjo a partir de los pélets de composición de resina obtenidos en cada Ejemplo o Ejemplo Comparativo. Las condiciones de formación están de acuerdo con lo presentado a continuación:

temperatura de extrusión: 210 °C;

- 10 velocidad de rotación del tornillo: 100 rpm;

anchura de la matriz: 15 cm;

temperatura de estiramiento del rodillo: 80 °C; y

velocidad de estiramiento del rodillo: 0,9 m/min.

- 15 Se llevó a cabo una operación continua en las condiciones descritas con anterioridad para producir una película de una sola capa, y el aspecto de cada película producida después de 8 horas desde el inicio de la operación se evaluó por medio de una inspección visual. El efecto inhibidor de las marcas de flujo se evaluó a ser: "A (favorable)" en un caso donde no se encontró una marca de flujo; "B (algo favorable)" en un caso donde se encontraron marcas de flujo pequeñas o la frecuencia de generación de las marcas de flujo fue baja; y "C (desfavorable)" en un caso donde se encontraron grandes marcas de flujo y la frecuencia de generación de las marcas de flujo fue alta.

- 20 *Efecto inhibidor de la coloración*

La película obtenida después de 8 horas en la formación mencionada con anterioridad se inspeccionó de manera visual para evaluar la coloración de la misma de acuerdo con los siguientes criterios.

"A (favorable)": incoloro;

"B (algo favorable)": amarillento; y

- 25 "C (desfavorable)": significativamente amarillento.

Propiedad de estiramiento por calor

- 30 La película obtenida de acuerdo con lo descrito con anterioridad se precalentó a 80 °C durante 30 segundos en un aparato de estiramiento biaxial de tipo pantógrafo disponible de Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd., y después de ello se estiró biaxialmente de manera simultánea con una proporción de estiramiento de 3 x 3 veces para obtener una película estirada. La película estirada obtenida se inspeccionó de manera visual para evaluar la propiedad de estiramiento por calor de acuerdo con los siguientes criterios.

"A (favorable)": no se genera grieta alguna;

"B (algo favorable)": se generan grietas a nivel local; y

"C (desfavorable)": se generan grietas enteramente.

- 35

ES 2 675 504 T3

Tabla 1

	EVOH (A)		EVOH (B)				Diferencia del punto de fusión (°C)	Aldehído saturado (C-1)		Resultados de las evaluaciones			
	contenido de etileno (% en moles)	cantidad combinada (partes en masa)	contenido de etileno (% en moles)	grado de modificación (% en moles)	grado de saponificación (%)	cantidad combinada (partes en masa)		sustancia	Contenido (ppm)	olor en el moldeo	efecto inhibidor de marcas de flujo	efecto inhibidor de la coloración	propiedad de estiramiento por calor
Ejemplo 1	32	80	44	0	99,95	20	18	propanal	0,08	A	B	A	A
Ejemplo 2	32	80	44	0	99,95	20	18	propanal	42	B	A	B	A
Ejemplo 3	32	80	44	0	99,95	20	18	propanal	0,3	A	A	A	A
Ejemplo 4	32	90	44	0	99,95	10	18	propanal	0,3	A	A	A	A
Ejemplo 5	32	60	44	0	99,95	40	18	propanal	0,3	A	A	A	A
Ejemplo 6	27	80	44	0	99,95	20	26	propanal	0,3	A	A	A	A
Ejemplo 7	32	80	48	0	99,95	20	23	propanal	0,3	A	A	A	A
Ejemplo 8	35	80	44	0	99,95	20	12	propanal	0,3	A	A	A	B
Ejemplo 9	27	80	35	0	99,95	20	14	propanal	0,3	A	A	A	B
Ejemplo 10	32	80	44	0	90	20	49	propanal	0,3	B	A	B	A
Ejemplo 11	32	90	44	8	99,95	10	77	propanal	0,3	A	A	A	A
Ejemplo 12	32	80	44	0	99,95	20	18	butanal	42	B	B	B	A
Ejemplo 13	32	80	44	0	99,95	20	18	hexanal	42	B	B	B	A
Ejemplo 14	32	80	44	0	99,95	20	18	propanal	0,02	B	B	B	A
Ejemplo 15	32	80	44	0	99,95	20	18	propanal	90	B	B	B	B
Ejemplo Comp. 1	32	80	44	0	99,95	20	18	propanal	N.D.*1	B	C	B	C
Ejemplo Comp. 2	32	80	44	0	99,95	20	18	propanal	100	C	C	C	C
Ejemplo Comp. 3	15	80	44	0	99,95	20	50	propanal	0,3	C	C	C	C
Ejemplo Comp. 4	32	98	44	0	99,95	2	18	propanal	0,3	A	A	A	C
*1: menos del límite de detección inferior (0,01 ppm)													

Tabla 2

	EVOH (A)		EVOH (B)				diferencia del punto de fusión (°C)	acetona saturada (C-2)		Resultados de las evaluaciones			
	contenido de etileno (% en moles)	cantidad combinada (partes en masa)	contenido de etileno (% en moles)	grado de modificación (% en moles)	grado de saponificación (%)	cantidad combinada (partes en masa)		sustancia	contenido (ppm)	olor en el moldeo	efecto inhibidor de marcas de flujo	efecto inhibidor de la coloración	propiedad de estiramiento por calor
Ejemplo 16	32	80	44	0	99,95	20	18	acetona	0,08	A	B	A	A
Ejemplo 17	32	80	44	0	99,95	20	18	acetona	42	B	B	B	A
Ejemplo 18	32	80	44	0	99,95	20	18	acetona	0,3	A	A	A	A
Ejemplo 19	32	90	44	0	99,95	10	18	acetona	0,3	A	A	A	A
Ejemplo 20	32	60	44	0	99,95	40	18	acetona	0,3	A	A	A	A
Ejemplo 21	27	80	44	0	99,95	20	26	acetona	0,3	A	A	A	A
Ejemplo 22	32	80	48	0	99,95	20	23	acetona	0,3	A	A	A	A
Ejemplo 23	35	80	44	0	99,95	20	12	acetona	0,3	A	A	A	B
Ejemplo 24	27	80	35	0	99,95	20	14	acetona	0,3	A	A	A	B
Ejemplo 25	32	80	44	0	90	20	49	acetona	0,3	A	A	B	A
Ejemplo 26	32	90	44	8	99,95	10	77	acetona	0,3	A	A	A	A
Ejemplo 27	32	80	44	0	99,95	20	18	metil etil acetona	42	B	B	B	A
Ejemplo 28	32	80	44	0	99,95	20	18	2-hexanona	42	B	B	B	A
Ejemplo 29	32	80	44	0	99,95	20	18	acetona	0,02	B	B	B	A
Ejemplo 30	32	80	44	0	99,95	20	18	acetona	90	B	B	B	B
Ejemplo Comp. 5	32	80	44	0	99,95	20	18	acetona	N.D. *1	C	C	C	B
Ejemplo Comp. 6	32	80	44	0	99,95	20	18	acetona	100	C	C	C	C
Ejemplo Comp. 7	15	80	44	0	99,95	20	50	acetona	0,3	C	C	C	C
Ejemplo Comp. 8	32	98	44	0	99,95	2	18	acetona	0,3	B	B	B	C

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

5 Como es claro a partir de los resultados mostrados en las Tablas 1 y 2, las composiciones de resina de los Ejemplos fueron superiores en cuanto al efecto inhibitor de olor durante el moldeo, el efecto inhibitor de las marcas de flujo, el efecto inhibitor de la coloración y la propiedad de estiramiento por calor. Por otra parte, se comprobó que las composiciones de resina de los Ejemplos Comparativos en los que el contenido del compuesto de carbonilo saturado (C), el contenido de etileno del EVOH, o la proporción en masa del EVOH (A) al EVOH (B) no cayeron dentro de un intervalo predeterminado eran inferiores en cuanto al efecto inhibitor de las marcas de flujo, el efecto inhibitor de la coloración y la propiedad de estiramiento por calor.

Producción de lámina de múltiples capas

Ejemplo 31

10 Por el uso de un aparato para la formación de una película coextruida colada que tiene siete capas de cuatro tipos que se muestra a continuación, una prueba de formación de película por coextrusión se llevó a cabo por el uso de la composición de resina obtenida de acuerdo con lo descrito con anterioridad.

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

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

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

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

20 Se alimentaron polipropilenos (de aquí en adelante, se puede abreviar como "PP", y "PP'") a la extrusora (1) y la extrusora (2), respectivamente, se alimentó una resina adhesiva de polipropileno modificado con anhídrido maleico ("ADMER QF-500" disponible de Mitsui Chemicals, Inc.) a la extrusora (3), y se alimentó la composición de resina (a) obtenida en el Ejemplo 3 a la extrusora (4) para ejecutar la formación de película por coextrusión. El ajuste de la temperatura de extrusión fue: de 200 °C a 250 °C para la extrusora (1); de 200 °C a 250 °C para la extrusora (2); de 160 °C a 250 °C para la extrusora (3); de 170 °C a 250 °C para la extrusora (4), respectivamente, y el ajuste de temperatura del bloque de alimentación y la matriz fue de 250 °C. Con respecto a la estructura de la lámina de múltiples capas formada y el espesor de cada capa, la estructura simétrica que tiene siete capas de cuatro tipos, es decir, PP/ PP'/ resina adhesiva/ (a)/ resina adhesiva/ PP'/ PP = 30/15/2,5/5/2,5/15/30 μm tenía todo el espesor de la capa de 100 μm.

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

Ejemplo 32

35 Se ejecutó una prueba de formación de película por coextrusión de una manera similar a la del Ejemplo 31, excepto que la composición de resina utilizada en el Ejemplo 31 descrito con anterioridad se reemplazó con la composición de resina obtenida en el Ejemplo 18 para obtener una lámina de múltiples capas.

Ejemplo Comparativo 9

40 Se ejecutó una prueba de formación de película por coextrusión de una manera similar a la del Ejemplo 31, excepto que la composición de resina utilizada en el Ejemplo 31 descrito con anterioridad 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 comprobó la apariencia. En consecuencia, se obtuvo una lámina de múltiples capas que tenía un aspecto desfavorable resultante de la agregación del EVOH, y muchas marcas de flujo resultantes del flujo anormal.

Ejemplo Comparativo 10

45 Se ejecutó una prueba de formación de película por coextrusión de una manera similar a la del Ejemplo 31, excepto que la composición de resina utilizada en el Ejemplo 31 descrito con anterioridad se reemplazó con la composición de resina obtenida en el Ejemplo Comparativo 5. La lámina se muestreó después de 10 horas desde el inicio de la formación de la película, y se comprobó la apariencia. En consecuencia, se obtuvo una lámina de múltiples capas que tenía un aspecto desfavorable resultante de la agregación del EVOH, y muchas marcas de flujo resultantes del flujo anormal.

50

Producción del recipiente*Ejemplo 33*

5 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 siguientes condiciones para el moldeo por extrusión, y una lámina de múltiples capas que tiene un espesor de capa entero de 1.000 μm y que tiene siete capas de cuatro tipos que constituyen una estructura de (a)/(a')/(b)/ composición de resina/ (b)/(a')/ (a) (cada espesor de capa: 200 μm / 225 μm / 25 μm / 100 μm / 25 μm / 225 μm / 200 μm) se obtuvo por el uso de un aparato de moldeo de láminas por coextrusión.

Condiciones de extrusión de cada extrusora

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

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

15 extrusora para la poliolefina modificada con ácido carboxílico (b): de un solo tornillo, diámetro de 40 mm, L/D = 26, temperatura de 160 °C a 220 °C (resina adhesiva de polipropileno modificado con anhídrido maleico ("ADMER QF-500" disponible de Mitsui Chemicals, Inc.)

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

Condiciones de moldeo del aparato de moldeo de láminas por coextrusión

20 Matriz del bloque de alimentación (anchura: 600 mm), temperatura de 240 °C

25 La lámina de múltiples capas obtenida se calentó durante 1,5 seg en una máquina de termoformado ("R530" disponible de MULTIVAC) en la que la temperatura de una placa del calentador se ajustó a 100 °C, con lo que la temperatura de la lámina se elevó a aproximadamente 85 °C. Después de eso, la lámina se colocó en una matriz (para dar una forma cuboide que tiene una longitud de 130 mm, una anchura de 110 mm y una profundidad de 50 mm; proporción de estiramiento $S = 0,45$), y después se sopó una compresión de aire (presión de 5 kgf/cm^2 (0,5 MPa)) para ejecutar la formación, por lo que se obtuvo un recipiente. El recipiente obtenido exhibió características de apariencia superiores y marcas de flujo inhibidas.

Ejemplo 34

30 La lámina de múltiples capas obtenida en el Ejemplo 31 se sometió a termoformación (condición de termoformado: presión de compresión de aire: 5 kg/cm^2 (0,5 MPa); tapón: 45 x 65 mm; forma de sintaxis; temperatura del tapón: 150 °C; temperatura de la matriz: 70 °C) en una forma de copa (forma de la matriz: 70 x 70 mm; proporción de estiramiento $S = 1,0$) por el uso de una máquina de termoformado (disponible de Asano Laboratories Co. Ltd.) a una temperatura de 150 °C. El recipiente de copa obtenido exhibió características de apariencia superiores y marcas de flujo inhibidas. Además, el recipiente de copa se cortó de acuerdo con el método descrito a continuación y se inspeccionó la sección transversal. En consecuencia, se encontró la continuidad de la capa de composición de resina.

35

Ejemplo 35

40 Se obtuvo una lámina de múltiples capas que tiene siete capas de cuatro tipos por el uso del aparato de moldeo de láminas por coextrusión de una manera similar a la del Ejemplo 33, excepto que la composición de resina utilizada en el Ejemplo 33 se reemplazó con la composición de resina utilizada en el Ejemplo 18.

Ejemplo 36

Un recipiente de copa se termoconformó de una manera similar a la del Ejemplo 34, excepto que la lámina de múltiples capas utilizada en el Ejemplo 34 se reemplazó con la lámina de múltiples capas obtenida en el Ejemplo 32.

Evaluación del recipiente

45 Cada recipiente obtenido se evaluó por el uso de los siguientes métodos. Los resultados de las evaluaciones se muestran en las Tablas 3 y 4.

Continuidad de la Capa de composición de resina

50 El recipiente de copa obtenido de acuerdo con lo descrito con anterioridad se cortó, a continuación, se observó la sección transversal por el uso de un microscopio para evaluar la continuidad de la capa formada de la composición de resina de acuerdo con la forma de realización de la presente invención. Se hizo una evaluación de "A (favorable)"

en un caso en el que se mantuvo la continuidad de la capa de composición de resina, mientras que se hizo una evaluación de "B (desfavorable)" en un caso en el que se perdió la continuidad de la capa de composición de resina.

Tasa de transmisión de oxígeno (propiedad de barrera al oxígeno)

5 La tasa de transmisión de oxígeno se midió por el uso de un sistema de prueba de tasa de transmisión de oxígeno ("MOCON OX-TRAN2/20" disponible de Modern Controls, Inc.). De manera específica, el recipiente de copa se montó en el sistema de prueba, y la medición se llevó a cabo a una temperatura de 20 °C y una humedad de 65% de HR (ASTM 03985). La propiedad de barrera al oxígeno se evaluó como: "A (favorable)" en el caso del valor de medición de menos de 0,8 ml/ (m²·día·atm); y "B (desfavorable)" en el caso del valor de medición de 0,8 ml/ (m²·día·atm) o más.

10 *Ejemplo Comparativo 11*

Por el uso sólo de los pélets de EVOH (A) obtenidos en el Ejemplo 1, se produjo una lámina de múltiples capas de una manera similar a la del Ejemplo 31 a partir de los pélets de composición de resina, y la lámina de múltiples capas se formó en un recipiente de copa de una manera similar a la del Ejemplo 34. El recipiente de copa se cortó y se observó la sección transversal. En consecuencia, la continuidad de la capa de composición de resina estaba ausente en una porción de esquina del recipiente. Además, la tasa de transmisión de oxígeno del recipiente se incrementó de manera significativa, en comparación con el Ejemplo 34.

Ejemplo Comparativo 12

20 Por el uso sólo de los pélets de EVOH (B) obtenidos en el Ejemplo 1, se produjo una lámina de múltiples capas de una manera similar a la del Ejemplo 31 a partir de los pélets de composición de resina, y la lámina de múltiples capas se formó en un recipiente de copa de una manera similar a la del Ejemplo 34. El recipiente de copa se cortó y se observó la sección transversal. En consecuencia, la continuidad de la capa de composición de resina estaba ausente en una porción de esquina del recipiente. Además, la tasa de transmisión de oxígeno del recipiente se incrementó de manera significativa, en comparación con el Ejemplo 34.

Ejemplo Comparativo 13

25 Por el uso de los pélets de EVOH (A) obtenidos en el Ejemplo Comparativo 1, se produjo una lámina de múltiples capas de una manera similar a la del Ejemplo 31 a partir de los pélets de composición de resina, y la lámina de múltiples capas se formó en un recipiente de copa de una manera similar a la del Ejemplo 34. El recipiente de copa se cortó y se observó la sección transversal. En consecuencia, la continuidad de la capa de composición de resina estaba ausente en una porción de esquina del recipiente. Además, la tasa de transmisión de oxígeno del recipiente se incrementó de manera significativa, en comparación con el Ejemplo 34.

Ejemplo Comparativo 14

35 Por el uso de los pélets de EVOH (B) obtenidos en el Ejemplo Comparativo 1, se produjo una lámina de múltiples capas de una manera similar a la del Ejemplo 31 a partir de los pélets de composición de resina, y la lámina de múltiples capas se formó en un recipiente de copa de una manera similar a la del Ejemplo 34. El recipiente de copa se cortó y se observó la sección transversal. En consecuencia, la continuidad de la capa de composición de resina estaba ausente en una porción de esquina del recipiente. Además, la tasa de transmisión de oxígeno del recipiente se incrementó de manera significativa, en comparación con el Ejemplo 34.

Ejemplo Comparativo 15

40 Se mezclaron los pélets de EVOH (A) obtenidos en el Ejemplo 3 en una cantidad de 50% en masa y los pélets de EVOH (B) obtenidos en el Ejemplo 3 en una cantidad de 50% en masa. Después de la combinación en seco, la combinación se sometió a extrusión y peletización por el uso de una extrusora de doble tornillo ("2D25W", disponible de Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.; 25 mmφ, una temperatura de la matriz de 220 °C, una velocidad de rotación del tornillo de 100 rpm) bajo una atmósfera de nitrógeno para obtener pélets de composición de resina. Se produjo una lámina de múltiples capas de una manera similar a la del Ejemplo 31 a partir de los pélets de composición de resina, y la lámina de múltiples capas se formó de manera adicional en un recipiente de copa de una manera similar a la del Ejemplo 34. El recipiente de copa se cortó y se observó la sección transversal. En consecuencia, se encontró la continuidad de la capa de composición de resina, pero la propiedad de barrera al oxígeno del recipiente de copa se deterioró de manera significativa en comparación con el Ejemplo 34.

Ejemplo Comparativo 16

50 Se mezclaron los pélets de EVOH (A) obtenidos en el Ejemplo Comparativo 1 en una cantidad de 50% en masa y los pélets de EVOH (B) obtenidos en el Ejemplo Comparativo 1 en una cantidad de 50% en masa. Después de la combinación en seco, la combinación se sometió a extrusión y peletización por el uso de una extrusora de doble tornillo ("2D25W", disponible de Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.; 25 mmφ, una temperatura de la matriz de 220 °C, una velocidad de rotación del tornillo de 100 rpm) bajo una atmósfera de nitrógeno para obtener pélets de composición

de resina. Se produjo una lámina de múltiples capas de una manera similar a la del Ejemplo 31 a partir de los pélets de composición de resina, y la lámina de múltiples capas se formó de manera adicional en un recipiente de copa de una manera similar a la del Ejemplo 34. El recipiente de copa se cortó y se observó la sección transversal. En consecuencia, se encontró la continuidad de la capa de composición de resina, pero la propiedad de barrera al oxígeno del recipiente de copa se deterioró de manera significativa en comparación con el Ejemplo 34.

Ejemplo Comparativo 17

Por el uso sólo de los pélets de EVOH (A) obtenidos en el Ejemplo 16, se produjo una lámina de múltiples capas de una manera similar a la del Ejemplo 32 a partir de los pélets de composición de resina, y la lámina de múltiples capas se formó en un recipiente de copa de una manera similar a la del Ejemplo 36. El recipiente de copa se cortó y se observó la sección transversal. En consecuencia, la continuidad de la capa de composición de resina estaba ausente en una porción de esquina del recipiente. Además, la tasa de transmisión de oxígeno del recipiente se incrementó de manera significativa, en comparación con el Ejemplo 36.

Ejemplo Comparativo 18

Por el uso sólo de los pélets de EVOH (B) obtenidos en el Ejemplo 16, se produjo una lámina de múltiples capas de una manera similar a la del Ejemplo 32 a partir de los pélets de composición de resina, y la lámina de múltiples capas se formó en un recipiente de copa de una manera similar a la del Ejemplo 36. El recipiente de copa se cortó y se observó la sección transversal. En consecuencia, la continuidad de la capa de composición de resina estaba ausente en una porción de esquina del recipiente. Además, la tasa de transmisión de oxígeno del recipiente se incrementó de manera significativa, en comparación con el Ejemplo 36.

Ejemplo Comparativo 19

Por el uso sólo de los pélets de EVOH (A) obtenidos en el Ejemplo Comparativo 5, se produjo una lámina de múltiples capas de una manera similar a la del Ejemplo 32 a partir de los pélets de composición de resina, y la lámina de múltiples capas se formó en un recipiente de copa de una manera similar a la del Ejemplo 36. El recipiente de copa se cortó y se observó la sección transversal. En consecuencia, la continuidad de la capa de composición de resina estaba ausente en una porción de esquina del recipiente. Además, la tasa de transmisión de oxígeno del recipiente se incrementó de manera significativa, en comparación con el Ejemplo 36.

Ejemplo Comparativo 20

Por el uso sólo de los pélets de EVOH (B) obtenidos en el Ejemplo Comparativo 5, se produjo una lámina de múltiples capas de una manera similar a la del Ejemplo 32 a partir de los pélets de composición de resina, y la lámina de múltiples capas se formó en un recipiente de copa de una manera similar a la del Ejemplo 36. El recipiente de copa se cortó y se observó la sección transversal. En consecuencia, la continuidad de la capa de composición de resina estaba ausente en una porción de esquina del recipiente. Además, la tasa de transmisión de oxígeno del recipiente se incrementó de manera significativa, en comparación con el Ejemplo 36.

Ejemplo Comparativo 21

Se mezclaron los pélets de EVOH (A) obtenidos en el Ejemplo 18 en una cantidad de 50% en masa y los pélets de EVOH (B) obtenidos en el Ejemplo 18 en una cantidad de 50% en masa. Después de la combinación en seco, la combinación se sometió a extrusión y peletización por el uso de una extrusora de doble tornillo ("2D25W", disponible de Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.; 25 mmφ, una temperatura de la matriz de 220 °C, una velocidad de rotación del tornillo de 100 rpm) bajo una atmósfera de nitrógeno para obtener pélets de composición de resina. Se produjo una lámina de múltiples capas de una manera similar a la del Ejemplo 32 a partir de los pélets de composición de resina, y la lámina de múltiples capas se formó de manera adicional en un recipiente de copa de una manera similar a la del Ejemplo 36. El recipiente de copa se cortó y se observó la sección transversal. En consecuencia, se encontró la continuidad de la capa de composición de resina, pero la propiedad de barrera al oxígeno del recipiente de copa se deterioró de manera significativa en comparación con el Ejemplo 36.

Ejemplo Comparativo 22

Se mezclaron los pélets de EVOH (A) obtenidos en el Ejemplo Comparativo 5 en una cantidad de 50% en masa y los pélets de EVOH (B) obtenidos en el Ejemplo Comparativo 5 en una cantidad de 50% en masa. Después de la combinación en seco, la combinación se sometió a extrusión y peletización por el uso de una extrusora de doble tornillo ("2D25W", disponible de Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.; 25 mmφ, una temperatura de la matriz de 220 °C, una velocidad de rotación del tornillo de 100 rpm) bajo una atmósfera de nitrógeno para obtener pélets de composición de resina. Se produjo una lámina de múltiples capas de una manera similar a la del Ejemplo 32 a partir de los pélets de composición de resina, y la lámina de múltiples capas se formó de manera adicional en un recipiente de copa de una manera similar a la del Ejemplo 36. El recipiente de copa se cortó y se observó la sección transversal. En consecuencia, se encontró la continuidad de la capa de composición de resina, pero la propiedad de barrera al oxígeno del recipiente de copa se deterioró de manera significativa en comparación con el Ejemplo 36.

Tabla 3

	Continuidad de la capa de composición de resina	Propiedad de barrera al oxígeno
Ejemplo 34	A	A
Ejemplo Comparativo 11	B	B
Ejemplo Comparativo 12	B	B
Ejemplo Comparativo 13	B	B
Ejemplo Comparativo 14	B	B
Ejemplo Comparativo 15	A	B
Ejemplo Comparativo 16	A	B

Tabla 4

	Continuidad de la capa de composición de resina	Propiedad de barrera al oxígeno
Ejemplo 36	A	A
Ejemplo Comparativo 17	B	B
Ejemplo Comparativo 18	B	B
Ejemplo Comparativo 19	B	B
Ejemplo Comparativo 20	B	B
Ejemplo Comparativo 21	A	B
Ejemplo Comparativo 22	A	B

5 **Aplicabilidad industrial**

La composición de resina de acuerdo con la forma de realización de la presente invención exhibe marcas de flujo, coloración y olor inhibidos en una operación a largo plazo, y es superior en cuanto a las propiedades de estiramiento por calor; por lo tanto, la composición de resina permite la formación de productos formados que exhiben características de apariencia superiores y marcas de flujo inhibidas. La lámina de múltiples capas de acuerdo con la forma de realización mencionada con anterioridad de la presente invención exhibe características de apariencia superiores y propiedades de estiramiento por calor. El material de envasado de acuerdo con la forma de realización mencionada con anterioridad de la presente invención exhibe características de apariencia superiores y marcas de flujo inhibidas. El recipiente de acuerdo con la forma de realización mencionada con anterioridad de la presente invención exhibe características de apariencia superiores y marcas de flujo inhibidas, y de manera adicional en el recipiente, la continuidad de la capa de composición de resina se mantiene, lo que conduce a propiedades de barrera a los gases superiores. Por lo tanto, la composición de resina, la lámina de múltiples capas, el material de envasado y el recipiente se pueden utilizar de manera adecuada como materiales de envasado y similares que son superiores en cuanto a las características de apariencia, la idoneidad para el procesamiento secundario, la resistencia mecánica y similares.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina que comprende:

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

un compuesto de carbonilo saturado (C) que tiene de 3 a 8 átomos de carbono,

en la que:

10 el compuesto de carbonilo saturado (C) es un aldehído saturado (C-1), una cetona saturada (C-2) o una combinación de los mismos,

un valor obtenido por medio de la sustracción del contenido de etileno del copolímero de etileno y alcohol vinílico (A) a partir del contenido de etileno del copolímero de etileno y alcohol vinílico (B) es de 8% en moles o más,

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

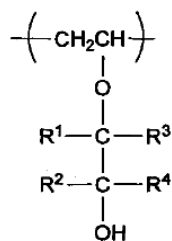
15 un contenido del compuesto de carbonilo saturado (C) con respecto a un contenido de resina es de 0,01 ppm o más y menos de 100 ppm.

2. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que una diferencia entre un punto de fusión del copolímero de etileno y alcohol vinílico (A) y un punto de fusión del copolímero de etileno y alcohol vinílico (B) es de 15 °C o más.

20 3. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que:

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

Fórmula química 1



en la que, en la fórmula (1),

25 Cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ representa de manera independiente 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 la totalidad de los átomos de hidrógeno incluidos en el grupo hidrocarburo no están sustituidos o están sustituidos con un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo carboxilo o un átomo de halógeno, y

30 en la que R¹ y R² de manera opcional representan una estructura de anillo por medio de la unión entre sí, y

en el que un contenido en porcentaje de la unidad estructural con respecto a las unidades totales de alcohol vinílico es 0,3% en moles o más y 40% en moles o menos.

35 4. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto de carbonilo saturado (C) es el aldehído saturado (C-1), y el aldehído saturado (C-1) es propanal, butanal, hexanal o una combinación de los mismos.

5. La composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto de carbonilo saturado (C) es la cetona saturada (C-2), y la cetona saturada (C-2) es acetona, metil etil cetona, 2-hexanona o una combinación de los mismos.

6. Una lámina de múltiples capas que comprende:
una capa de barrera formada a partir de la composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y
una capa de resina termoplástica laminada sobre por lo menos una cara de la capa de barrera.
- 5 7. La lámina de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la capa de barrera y la capa de resina termoplástica se laminan por medio de un proceso de moldeo por coextrusión.
8. Un material de envasado que está formado por la lámina de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 6 por medio de un proceso de estiramiento por calor.
- 10 9. Un recipiente que está formado a partir de la lámina de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 6 por un proceso de formación al vacío/presión.