

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 554**

51 Int. Cl.:

C08F 218/04 (2006.01)

C08F 8/12 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 216/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2014** **PCT/JP2014/083993**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015** **WO15098885**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2014** **E 14875555 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018** **EP 3088431**

54 Título: **Método de producción de copolímero de etileno-éster de vinilo**

30 Prioridad:

27.12.2013 JP 2013270991

16.12.2014 JP 2014254191

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.04.2019

73 Titular/es:

**THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY
CO., LTD. (100.0%)**

**2-4, Komatsubara-cho Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-0018, JP**

72 Inventor/es:

**NAGAO YOSHIHARU;
FUKUYAMA SHUICHI;
YAMADA KOUJI y
YOSHIDA TOMONORI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 708 554 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

Método de producción de copolímero de etileno-éster de vinilo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para la producción de un copolímero de etileno-éster de vinilo y, más específicamente, a un método para la producción de un copolímero de etileno-éster de vinilo capaz de soportar una película que tiene ojos de pez reducidos cuando el copolímero se saponifica para formar un producto de copolímero de etileno-éster de vinilo.

Antecedentes de la técnica

Un producto de copolímero de etileno-éster de vinilo saponificado (en lo sucesivo a veces referido como "resina de EVOH") tiene una fuerza intermolecular muy fuerte debido la unión de hidrógeno de los grupos hidroxilo cada uno presente en cadenas laterales de polímero. Por lo tanto, puesto que el producto saponificado tiene una alta cristalinidad y alta fuerza intermolecular incluso en porciones amorfas, resulta complicado para las moléculas de gas y similares pasar a través de la resina de EVOH y, de este modo, la resina muestra propiedades de barrera de gas excelentes.

La resina de EVOH se produce mediante saponificación de un copolímero de etileno-éster de vinilo obtenido mediante copolimerización de etileno y un monómero de éster de vinilo.

El monómero de éster de vinilo que tiene que ser una materia prima de la resina de EVOH, por ejemplo, acetato de vinilo se realiza normalmente en un producto mediante la reacción de etileno, oxígeno y ácido acético en presencia de un catalizador y mediante la purificación del producto en bruto resultante mediante destilación o similares.

Puesto que el acetato de vinilo es altamente reactivo, tiende a ser sometido a polimerización radical por calor y además la presencia de un ión de metal o un peróxido. Como resultado, la eficacia térmica disminuye un se obstruye un conducto de transporte en algunos casos uniéndose y depositándose un producto de polimerización sobre las paredes de un tanque de producción, un tanque de almacenamiento, una columna de destilación y un conducto de transporte.

Por lo tanto, en el momento en que el acetato de vinilo se somete a polimerización, es necesario suprimir la polimerización durante el almacenamiento y similares de acetato de vinilo y se han propuesto diversos métodos.

Por ejemplo, el Documento de patente 1 describe que, para evitar efectos adversos tales como inhibición de polimerización por oxígeno antes de la iniciación de la polimerización de un monómero de éster de vinilo, es deseable retirar el oxígeno lo más lejos posible, específicamente para controlar la concentración de oxígeno a 10 ppm o inferior, preferentemente 0,1 ppm o inferior, en una mezcla polimerizable (solución de reacción, etc.) que está en contacto con el monómero de éster de vinilo.

Es decir, puesto que el oxígeno actúa como un iniciador de polimerización del monómero de éster de vinilo, es un conocimiento técnico general común que es preferible aumentar la concentración de oxígeno a tal un grado que el monómero de éster de vinilo no se polimeriza, por ejemplo, tal como un grado suficientemente alto como más de 10 ppm en el almacenamiento o transporte y reducir la concentración de oxígeno a tal grado que la polimerización del monómero de éster de vinilo no se inhibe, por ejemplo, 10 ppm o inferior en la polimerización.

Técnica anterior

Documento de patente

Documento de patente 1: JP-A-2001-342202

55 Sumario de la invención

Problemas que deben resolverse por la invención

Sin embargo, se encuentra en que hay un caso en el que las microesferas de resina denominadas ojos de pez se generan cuando un copolímero de etileno-éster de vinilo se produce mientras que aumenta la concentración de oxígeno en el almacenamiento en el monómero de éster de vinilo a tal grado que el monómero de éster de vinilo no se polimeriza y disminuye la concentración de oxígeno a tal grado que la polimerización del monómero de éster de vinilo no se inhibe retirando oxígeno en la polimerización y se prepara una película de resina de EVOH usando el copolímero de etileno-éster de vinilo obtenido.

Por lo tanto, se desea un copolímero de etileno-éster de vinilo saponificado a partir del cual se pueda obtener una

película que tiene ojos de pez reducidos y un método para la producción de un copolímero de etileno-éster de vinilo que sea un precursor del mismo.

Medios para resolver los problemas

Como resultado de estudios profundos en vista de las anteriores situaciones, los presentes inventores han encontrado que una película de resina de EVOH que tiene ojos de pez reducidos se obtiene usando un monómero de éster de vinilo en el que la concentración de oxígeno en el almacenamiento y/o transporte y concentración de oxígeno en la polimerización se ajustan a intervalos específicos y, de este modo, han conseguido la presente invención.

Es decir, la invención está constituida de los siguientes [1] a [2].

[1] Un método para la producción de un copolímero de etileno-éster de vinilo mediante copolimerización de un monómero de éster de vinilo y etileno, en donde el monómero de éster de vinilo se almacena y/o transporta en un estado de una concentración de oxígeno de 2 a 8 ppm y se usa posteriormente para la polimerización ajustando la concentración de oxígeno a menos de 2 ppm.

[2] El método de producción de un copolímero de etileno-éster de vinilo de acuerdo con [1], en donde el monómero de éster de vinilo después del almacenamiento y/o transporte se copolimeriza en una concentración de oxígeno de 1 ppm o inferior.

[3] También se desvela un producto de copolímero de etileno-éster de vinilo saponificado, que se obtiene saponificando el copolímero de etileno-éster de vinilo obtenido por el método de producción de acuerdo con [1] o [2].

Es decir, la invención se caracteriza por el uso, como el monómero de éster de vinilo, uno que tiene una concentración de oxígeno adecuada en almacenamiento y a partir del cual se retira oxígeno lo más lejos posible en la polimerización, en el momento de producción del copolímero de etileno-éster de vinilo.

Efectos de la invención

La presente invención tiene un efecto que una película que usa una resina de EVOH obtenida a partir del copolímero de etileno-éster de vinilo que es un producto resultante del método de producción de la invención tiene ojos de pez reducidos.

Realizaciones para llevar a cabo la invención

Lo que sigue describirá las constituciones de la invención en detalle, pero estas muestras algunos ejemplos de realizaciones deseadas y no la invención no se especifica con respecto a este contenido.

<Copolímero de etileno-éster de vinilo>

En la producción de un copolímero de etileno-éster de vinilo, la polimerización se lleva a cabo normalmente mientras que se carga etileno y un monómero de éster de vinilo, un disolvente de polimerización y un catalizador de polimerización (iniciador de polimerización) y similares en un vaso de polimerización (reacción). En la invención, es el rasgo más característico usar, como el monómero de éster de vinilo, uno que tiene una concentración de oxígeno adecuada en almacenamiento/transporte y a partir del cual se retira oxígeno lo más lejos posible en la polimerización. Si se cumple la concentración de oxígeno, pueden adoptarse métodos conocidos para las otras condiciones y, por ejemplo, puede usarse o bien un tipo continuo o un tipo discontinuo y las otras condiciones de polimerización pueden establecerse de forma adecuada según cada modo de polimerización.

En primer lugar, se describirá el monómero de éster de vinilo a usar en la invención.

[Monómero de éster de vinilo]

Como monómero de éster de vinilo a usar en la invención, se usa normalmente acetato de vinilo desde el punto de vista de buena disponibilidad en el mercado y eficacia de tratamiento de impurezas en la producción. Además, debe mencionarse, por ejemplo, ésteres de vinilo alifáticos tales como formiato de vinilo, propionato de vinilo, valerato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo, caprato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo y versatato de vinilo; ésteres de vinilo aromáticos tales como benzoato de vinilo; y el monómero es un éster de vinilo alifático que tiene normalmente de 3 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono, en particular, preferentemente de 4 a 7 átomos de carbono. Se usan normalmente solos, pero se puede usar simultáneamente una pluralidad de los mismos, según requiera la ocasión.

La concentración de oxígeno del monómero de éster de vinilo en almacenamiento es de 2 a 8 ppm, preferentemente de 2 a 6 ppm y en particular, preferentemente de 3 a 5 ppm basándose en el monómero de éster de vinilo. En el caso en el que tal concentración de oxígeno es demasiado baja, la estabilidad del monómero de éster de vinilo

disminuye y tiende a polimerizarse solo, es decir, a formar un homopolímero del monómero de éster de vinilo. Por otro lado, en el caso en el que la concentración de oxígeno es demasiado alta, tienden a generarse ojos de pez cuando se prepara un copolímero de etileno-éster de vinilo y una película de resina de EVOH usando el monómero de éster de vinilo almacenado en tal concentración de oxígeno.

5 Por casualidad, la concentración de oxígeno en el monómero de éster de vinilo puede medirse usando cromatografía de gas.

La invención tiene el rasgo más característico de que la concentración de oxígeno en el almacenamiento se ajusta a un intervalo predeterminado.

10 Los ojos de pez de la invención se refieren a microesferas de refinadas formadas en la película de resina de EVOH usando el monómero de éster de vinilo como una materia prima. Cuando tales ojos de pez están presentes, resultan influencias negativas, por ejemplo, aspecto defectuoso de una película y una lámina y también una disminución en el rendimiento mecánico tal como una disminución en preste. Bajo observación visual de una película o una lámina en
15 el intervalo de 10 cm x 10 cm, el aspecto defectuoso y la disminución en el rendimiento mecánico de la película o lámina puede suprimirse cuando el número de ojos de pez que tienen un diámetro de 0,1 mm o más a menos de 0,2 mm es de 30 piezas o menos y el número de ojos de pez que tienen un diámetro de 0,2 mm o más es de 2 piezas o menos.

20 Como causa de la generación de ojos de pez, se considera que la generación es atribuible a una reacción de degradación oxidativa del monómero de éster de vinilo con oxígeno durante su almacenamiento. Es decir, se forman materiales incompatibles con la resina de EVOH mediante la transformación de los productos de degradación oxidativos en uno de alto peso molecular y la incorporación de los productos en la resina principal y, como resultado, se considera que los materiales se convierten en los ojos de pez. Por consiguiente, ajustando la concentración de
25 oxígeno en el monómero de éster de vinilo en almacenamiento de desde 2 a 8 ppm basándose en el monómero de éster de vinilo, la generación de los ojos de pez en la resina de EVOH obtenida puede suprimir manteniendo la estabilidad del monómero de éster de vinilo.

30 La temperatura del monómero de éster de vinilo durante su almacenamiento es normalmente preferentemente de 38 °C o inferior y en particular, preferentemente de 35 °C o inferior. Cuando la temperatura de almacenamiento es demasiado alta, existe la posibilidad de que el monómero de éster de vinilo inicia la polimerización por sí mismo.

35 La presión del monómero de éster de vinilo durante su almacenamiento no se menciona categóricamente pero se gestiona preferentemente bajo una presión de 1 a 10 kPa (0,01 a 0,1 bar) cargando el interior del sistema con un gas inerte.

Como gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, argón, helio y similares pueden mencionarse pero, en general, se usa preferentemente nitrógeno.

40 Por casualidad, en el momento de almacenamiento de larga duración, es preferente ajustar de forma adecuada la concentración de oxígeno, la temperatura del monómero y la presión del monómero para que entre dentro de los anteriores intervalos.

45 Como métodos para ajustar la concentración en el monómero de éster de vinilo en el almacenamiento, por ejemplo, puede mencionarse un método de destilación, un método de burbujeo con un gas inerte y un método de fabricación del interior del sistema con una atmósfera de gas inerte y la renovación de la interfaz de gas-líquido, en el caso de disminuir la concentración de oxígeno y como método de renovación de la interfaz, puede mencionarse la agitación y fluidización y similares. Por otro lado, en el caso de aumentar la concentración de oxígeno, puede mencionarse un
50 método de fabricación del interior del sistema de atmósfera de oxígeno o aire y la renovación de la interfaz de gas-líquido y como el método de renovación de la interfaz, puede mencionarse la agitación y fluidización y similares.

Como gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, argón, helio y similares pueden mencionarse pero, en general, se usa preferentemente nitrógeno.

55 La etapa de ajuste de la concentración de oxígeno en el monómero de éster de vinilo es inevitable para suprimir la polimerización del monómero de éster de vinilo e incluye no solo la etapa de almacenamiento de almacenar/retener el monómero de éster de vinilo producido y purificado sino también, por ejemplo, una etapa de transporte de transferir/transportar el monómero de éster de vinilo almacenado/retenido. Además, un sistema de circulación y un sistema de recuperación, tal como equipamiento periférico e instrumentos en contacto con una solución de proceso
60 que contiene el monómero de éster de vinilo en cada etapa pueden ser objetos de supresión de polimerización.

Por ejemplo, puede mencionarse un tanque de retención y un tanque de almacenamiento en la etapa de almacenamiento, un tanque de transferencia y un tanque de transporte, una línea de transferencia y similares en la etapa de transporte.

65 El monómero de éster de vinilo almacenado de este modo se somete, a continuación, a polimerización, pero la

concentración de oxígeno en el monómero de éster de vinilo en la polimerización es teóricamente preferentemente tal grado que el oxígeno se retira lo más lejos posible y es menos de 2 ppm y preferentemente 1 ppm o inferior basándose en el monómero de éster de vinilo. Sustancialmente, se considera que la supresión de polimerización con oxígeno no está presente cuando la concentración de oxígeno es de 1 ppm o inferior. En el caso en el que la

concentración de oxígeno es demasiado alta, la reactividad en el monómero de éster de vinilo disminuye y el oxígeno en la solución de polimerización actúa como un supresor de la polimerización y, de este modo, la polimerización tiende a ser menos propensa a llevarse a cabo.

Un límite inferior de la concentración de oxígeno no se limita en particular pero, puesto que como resulta normalmente complicada de mantener la concentración de oxígeno continuamente a menos de 1 ppm industrialmente en algunos casos, resulta adecuado llevar a cabo la polimerización del monómero de éster de vinilo bajo una concentración de oxígeno de aproximadamente 1 ppm.

Por casualidad, la concentración de oxígeno en el monómero de éster de vinilo puede medirse usando cromatografía de gas.

Como métodos para disminuir la concentración en el monómero de éster de vinilo durante la polimerización, por ejemplo, puede mencionarse un método de destilación, un método de burbujeo con un gas inerte y un método de fabricación del interior del sistema con una atmósfera de gas inerte y la renovación de la interfaz de gas-líquido y, como el método de renovación de la interfaz, puede mencionarse la agitación y fluidización y similares.

Como gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, argón, helio y similares pueden mencionarse pero, en general, se usa preferentemente nitrógeno.

[Copolímero de etileno-éster de vinilo]

Como método de introducción de etileno en el copolímero, resulta adecuado llevar a cabo la polimerización presurizada con etileno normal y es posible controlar la cantidad de la misma a introducir mediante la presión de etileno. La presión no se menciona categóricamente dependiendo del contenido de etileno objetivo pero se selecciona normalmente entre el intervalo de 2,5 a 8,0 MPa (362 a 1.160 psi).

Como el disolvente a usar para la copolimerización, pueden normalmente mencionarse alcoholes inferiores tales como metanol, etanol, propanol y butanol, cetonas, tales como acetona y cetona de metil etilo, y similares. El metanol se usa adecuadamente desde un punto de vista industrial.

La cantidad del disolvente a usar puede seleccionarse de forma adecuada dependiendo del grado de polimerización objetivo del copolímero, considerando la constante de transferencia de cadena del disolvente. Por ejemplo, cuando el disolvente es metanol, la cantidad se selecciona entre el intervalo de D (disolvente)/ M (monómero) = 0,01 a 10 (relación de peso), preferentemente aproximadamente de 0,05 a 7 (relación de peso).

Se usa un catalizador de polimerización para la copolimerización. Ejemplos del catalizador de polimerización incluyen catalizadores de polimerización de radicales conocidos tales como azobisisobutironitrilo, peróxido de acetilo, peróxido de benzoilo y peróxido de laurilo y catalizadores de polimerización de radicales activos a baja temperatura tales como ésteres de peróxido incluidos peroxineodecanoato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo, α, α' -bis(neodecanoilperoxi)diisopropilbenzeno, peroxineodecanoato de cumilo, peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxineodecanoato de 1-ciclohexil-1-metiletilo, peroxineodecanoato de t-hexilo y peroxipivalato de t-hexilo; peroxidicarbonatos que incluyen peroxidicarbonato de di-n-propilo, peroxidicarbonato de di-iso-propilo, peroxidicarbonato de di-sec-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de di-2-etoxietilo, peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de dimetoxibutilo y peroxidicarbonato de di(3-metil-3-metoxibutilo); y los peróxidos de diacilo que incluyen el peróxido de 3,3,5-trimetilhexanoilo, peróxido de diisobutirilo y peróxido de lauroilo.

La cantidad del catalizador de polimerización a usar varía dependiendo del tipo del catalizador y no se determina categóricamente sino que se selecciona de forma arbitraria de acuerdo con la velocidad de polimerización. Por ejemplo, en el caso de que se use azobisisobutironitrilo o peróxido de acetilo, la cantidad es preferentemente de 0,001 a 0,2 partes en peso y en particular, preferentemente de 0,005 a 0,1 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del monómero de éster de vinilo.

En la invención, hay preferentemente co-presente un compuesto de hidroxilactona o de ácido hidroxicarboxílico junto con el catalizador, desde el punto de vista de que el tono de color de la composición de resina obtenida sea favorable (próximo al incoloro). El compuesto de hidroxilactona no está particularmente limitado siempre y cuando se trate de un compuesto que tenga un anillo de lactona y un grupo hidroxilo en la molécula. Ejemplos del mismo incluyen ácido L-ascórbico, ácido eritórbico, y la gluconodeltalactona, y el ácido L-ascórbico y el ácido eritórbico se usan adecuadamente. Ejemplos del ácido hidroxicarboxílico son el ácido glicólico, ácido láctico, ácido glicérico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico y ácido salicílico, y el ácido cítrico se usa adecuadamente.

La cantidad del compuesto de hidroxilactona o de ácido hidroxicarboxílico a usar es preferentemente de 0,0001 a 0,1 partes en peso, más preferentemente de 0,0005 a 0,05 partes en peso, y particularmente preferentemente de 0,001 a 0,03 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del monómero de éster de vinilo, en el caso tanto del tipo discontinuo como del tipo continuo. Cuando la cantidad es demasiado pequeña, no se pueden obtener suficientemente los efectos de la co-presencia y, por otro lado, cuando la cantidad es demasiado grande, se inhibe la polimerización del monómero de éster de vinilo, de modo que los casos no son preferibles. El método de carga del compuesto en el sistema de reacción no está particularmente limitado, pero normalmente el compuesto está diluido mediante un disolvente tal como un alcohol alifático inferior (metanol, etanol, propanol, *terc*-butanol o similares), un éster alifático (acetato de metilo, acetato de etilo o similares), incluido el monómero de éster de vinilo o agua o un disolvente mezclado del mismo y a continuación cargado en el sistema de polimerización.

La temperatura de reacción de la reacción de copolimerización no se menciona categóricamente dependiendo del disolvente a usar y la presión pero la reacción se lleva a cabo normalmente a una temperatura igual o inferior al punto de ebullición del disolvente y la temperatura es normalmente preferentemente de 40 a 80 °C, y en particular, preferentemente de 55 a 80 °C. Cuando la temperatura es demasiado baja, la polimerización lleva un período largo de tiempo y una gran cantidad del catalizador se requiere para acotar el tiempo de polimerización y, por otro lado, cuando la temperatura es demasiado alta, el control de la polimerización se vuelve complicado y, de este modo, los casos no son preferibles.

Además, el tiempo de polimerización es preferentemente de 4 a 10 horas y, más preferentemente de 6 a 9 horas en el caso del tipo discontinuo. Cuando el tiempo de polimerización es demasiado corto, es necesario elevar la temperatura de polimerización o establecer la cantidad del catalizador grande y, por otro lado, cuando el tiempo de polimerización es demasiado largo, surge un problema en vista de la productividad y de este modo, los casos no son preferibles. En el caso de un tipo continuo, al tiempo de permanencia promedio en el vaso de polimerización es preferentemente de 2 a 8 horas y, adicionalmente preferentemente de 2 a 6 horas. Cuando el tiempo de permanencia es demasiado corto, es necesario elevar la temperatura de polimerización o establecer la cantidad del catalizador grande y, por otro lado, cuando el tiempo de permanencia es demasiado largo, surge un problema en vista de la productividad y de este modo, los casos no son preferibles.

La velocidad de polimerización del monómero de éster de vinilo se establece alto lo más lejos posible dentro del intervalo en el que el control de polimerización sea posible, desde el punto de vista de productividad y es preferentemente del 20 al 90 %. Cuando la velocidad de polimerización es demasiado baja, surge el problema en vista de productividad y tales problemas que una gran cantidad del monómero de éster de vinilo de no polimerizado está presente y, por otro lado, cuando la velocidad de polimerización es demasiado alta, el control de la polimerización se vuelve complicado y, de este modo, los casos no son preferibles.

Por lo tanto, se obtiene el copolímero de etileno-éster de vinilo útil para obtener una película de resina de EVOH que tiene ojos de pez reducidos, mediante el método de producción de la invención. Para la saponificación del copolímero de etileno-éster de vinilo, pueden adoptarse métodos conocidos.

La resina de EVOH a usar en la invención es una resina normalmente obtenida mediante copolimerización de etileno y un monómero de éster de vinilo y posteriormente saponificando el producto resultante y es una resina termoplástica insoluble en agua.

Es decir, la resina de EVOH contiene unidades estructurales de etileno y unidades estructurales de alcohol de vinilo como unidades principales y una cantidad diminuta de unidades estructurales de éster de vinilo restante no saponificado.

En la saponificación, se lleva a cabo con un catalizador alcalino o un catalizador ácido en un estado que el copolímero obtenido anteriormente se disuelve en un alcohol o un alcohol hidroso. Como el alcohol, puede mencionarse metanol, etanol, propanol, *terc*-butanol y similares pero el metanol se usa en particular, preferentemente. La concentración en el copolímero en el alcohol se selecciona adecuadamente dependiendo de la viscosidad del sistema pero se selecciona normalmente entre el intervalo del 10 al 60 % en peso. Como el catalizador usar para la saponificación, pueden mencionarse catalizadores alcalinos tales como hidróxidos de metales alcalinos y alcoholatos incluidos hidróxido sódico, hidróxido potásico, metilato sódico, etilato sódico, metilato potásico y metilato de litio o similares; y catalizadores ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido metanosulfónico, zeolita y resinas de intercambio catiónico.

La cantidad del catalizador de saponificación a usar se selecciona adecuadamente dependiendo del método de saponificación, el grado de saponificación diana y similares, pero cuando se usa un catalizador alcalino, la cantidad es normalmente de forma adecuada de 0,001 a 0,1 equivalentes, y preferentemente de 0,005 a 0,05 equivalentes, basándose en la cantidad total de monómero tales como el monómero de éster de vinilo. En lo que se refiere al método de saponificación, uno cualquiera de saponificación tipo discontinua, saponificación continua sobre una cinta transportadora y una saponificación continua de tipo torre es posible dependiendo del grado de saponificación diana o similares. Una saponificación tipo torre bajo una determinada presurización se usa preferentemente por las razones de que la cantidad del catalizador alcalino en la saponificación puede reducirse y la reacción se

saponificación se produce fácilmente con alta eficacia.

Además, la presión en la saponificación no se menciona categóricamente dependiendo del contenido de etileno diano, pero se selecciona entre el intervalo de 0,1 a 0,8 MPa (14,5 a 116 psi), la temperatura de saponificación es de 80 a 150 °C y preferentemente de 100 a 130 °C y el tiempo de saponificación se selecciona de 0,5 a 3 horas.

Por lo tanto, la resina de EVOH se obtiene pero, en la invención, el contenido de etileno, el grado de saponificación y el índice de fluidez (MFR) (210 °C, carga de 2.160 g) de la resina de EVOH obtenida no quedan particularmente limitados.

El contenido de etileno de la resina de EVOH es normalmente del 20 a 60 % en moles, preferentemente del 21 al 55 % en moles, particularmente preferentemente del 25 al 50 % en moles y especialmente del 29 al 48 % en moles. En el caso de que el contenido sea demasiado bajo, las propiedades de barrera de gas y aspecto del artículo moldeado resultante, especialmente una película estirada a elevada humedad tiende a disminuir. Por otro lado, en el caso de que el contenido sea demasiado alto, las propiedades de barrera de gas de la película estirada tiende a disminuir.

El contenido de etileno puede medirse de acuerdo con, por ejemplo, la ISO14663-1 (1999).

El grado de saponificación del componente de éster de vinilo en la resina de EVOH es normalmente del 90 % en moles o más, preferentemente del 93 al 99,99 % en moles y de forma particularmente preferente del 98 al 99,99 % en moles. En el caso de que el grado de saponificación sea demasiado bajo, las propiedades de barrera de gas, resistencia de humedad y similares de la película estirada tienden a disminuir y, de este modo, el caso no es preferible.

El grado de saponificación del componente de éster de vinilo puede medirse de acuerdo con, por ejemplo, JIS K6726 (1994) (por casualidad, la resina de EVOH se mide como una solución obtenida mediante la disolución homogénea de la resina en un disolvente de agua/metanol).

El índice de fluidez (MFR) (210 °C, carga de 2,160 g) de la resina de EVOH es normalmente de 1 a 100 g/10 min, preferentemente de 2 a 50 g/10 min y particularmente preferentemente de 3 a 30 g/10 min. En el caso de que el MFR sea demasiado grande, la resistencia mecánica del artículo moldeado tiende a empeorar. En el caso de que el MFR sea demasiado pequeño, la procesabilidad de extrusión tiende a empeorar.

Además, la resina de EVOH a usar en la invención puede contener además unidades estructurales derivadas de comonomeros que se muestran a continuación. Los comonomeros son α -olefinas tales como propileno, isobuteno, α -octano, α -dodeceno y α -octadeceno; α -olefinas que contienen grupo hidroxilo tales como 3-buten-1-ol, 4-penten-1-ol, 3-buten-1,2-diol y derivados de α -olefina que contiene grupo hidroxilo tales como productos esterificados, productos acilados y similares de los mismos; ácidos carboxílicos insaturados o sales de los mismos, ésteres de alquilo parciales, ésteres de alquilo completos, nitrilos, amidas y anhídridos de los mismos; ácidos sulfónicos insaturados o sales de los mismos; comonomeros tales como compuestos de vinilsilano, cloruro de vinilo y estireno.

Además, también puede usarse una resina de EVOH "post-modificada", por ejemplo, uretanada, acetalizada, cianoetilada u oxialquilada.

De los productos modificados anteriores, una resina de EVOH que tiene un grupo hidroxilo primario introducido en la cadena lateral mediante copolimerización es preferible desde el punto de vista de que la formabilidad secundaria tal como tratamiento de estirado o formación al vacío/presión de aire se lleva a cabo de forma satisfactoria. Particularmente, es preferente una resina de EVOH que tiene una estructura de 1,2-diol en una cadena lateral.

La resina de EVOH obtenida mediante tal método puede usarse como tal pero puede contener aditivo(s) que puede(n) mezclarse en general en resinas de EVOH, por ejemplo, un estabilizador de calor, un antioxidante, un agente antiestático, un colorante, un absorbente ultravioleta, un lubricante, un plastificante, un estabilizante de la luz, un tensioactivo, un agente antimicrobiano, un agente de secado, un agente antibloqueo, un retardador de la llama, un agente de reticulación, un agente de curado, un agente de soplado, un agente de nucleación, un agente antiniebla, un aditivo para biodegradación, un agente de acoplamiento de silano, un absorbente de oxígeno y similares, dentro del intervalo en el que el efecto de la invención no se vea afectado.

Como el estabilizador de calor, con el objeto de mejorar diversas propiedades físicas tales como estabilidad térmica en moldeado de fusión, pueden añadirse aditivos, por ejemplo, ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido oleico y ácido behénico o sales tales como sales de metales alcalinos (sodio, potasio, etc.), sales de metales alcalinotérreos (calcio, magnesio, etc.) y sales de zinc de las mismas; o ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido carbónico, ácido forsfórico y ácido bórico o sales tales como sales de metales alcalinos (sodio, potasio, etc.), sales de metales alcalinotérreos (calcio, magnesio, etc.), y sales de zinc de las mismas y similares.

De estos, particularmente, es preferente añadir ácido acético, un compuesto de boro que incluye ácido bórico y sales

del mismo, una sal de acetato o una sal de fosfato.

En el caso de añadir ácido acético, la cantidad de adición de la misma es normalmente de 0,001 a 1 partes en peso, preferentemente de 0,005 a 0,2 partes en peso, y particularmente preferentemente de 0,010 a 0,1 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de la resina de EVOH. Cuando la cantidad de adición de ácido acético es demasiado pequeña, existe una tendencia de que el efecto de contención de ácido acético no se obtiene de forma suficiente y, por otro lado, cuando la cantidad es demasiado grande, existe una tendencia de la que película homogénea se vuelve complicada de obtener.

Además, en caso de añadir un compuesto de boro, la cantidad de adición de la misma es normalmente de 0,001 a 1 partes en peso, preferentemente de 0,002 a 0,2 partes en peso y en particular, preferentemente de 0,005 a 0,1 partes en peso, convertida a boro (después de la calcinación, analizada mediante espectrometría de emisión de ICP), basándose en 100 partes en peso de la resina de EVOH. Cuando la cantidad de adición del compuesto de boro es demasiado pequeña, existe una tendencia de que el efecto de adición del compuesto de boro no se obtiene de forma suficiente y, por otro lado, cuando la cantidad es demasiado grande, existe una tendencia de la que película homogénea se vuelve complicada de obtener.

Además, la cantidad de adición de una sal de acetato o una sal de fosfato (incluida una sal de fosfato de hidrógeno) es normalmente de 0,0005 a 0,1 partes en peso, preferentemente de 0,001 a 0,05 partes en peso y en particular, preferentemente de 0,002 a 0,03 partes en peso, convertida a metal (después de la calcinación, analizada mediante espectrometría de emisión de ICP), basándose en 100 partes en peso de la resina de EVOH. Cuando la cantidad de adición de la misma es demasiado pequeña, existe una tendencia de que el efecto de contención de la misma no se obtiene de forma suficiente y, por otro lado, cuando la cantidad es demasiado grande, existe una tendencia de la que película homogénea se vuelve complicada de obtener. Por casualidad, en el caso de añadir dos o más sales en la resina de EVOH, la cantidad total entra preferentemente dentro del anterior intervalo de la cantidad de adición.

El método de añadir ácido acético, el compuesto de boro, la sal de acetato o la sal de fosfato a la resina de EVOH no queda particularmente limitado e incluye (i) un método de poner en contacto precipitados porosos de la resina de EVOH que tienen un contenido de agua del 20 al 80 % en peso con una solución acuosa del aditivo para incorporar el aditivo en la resina de EVOH porosa y, a continuación, secarlos; (ii) un método de incorporar el aditivo en una solución homogénea (solución de agua/alcohol y similares) de la resina de EVOH, a continuación, extruir la mezcla en una forma de cadena en una solución de coagulación, a continuación, cortar la cadena obtenida para preparar microgránulos y llevar a cabo el tratamiento de secado; (iii) un método de mezclar colectivamente la resina de EVOH con el aditivo y, a continuación, amasar por fusión la mezcla por medio de una extrusora o similares; (iv) un método de neutralizar alcali (hidróxido sódico, hidróxido potásico y similares) usado en la etapa de saponificación con un ácido orgánico tal como ácido acético en la producción de la resina de EVOH y ajustar la cantidad del ácido orgánico restantes tal como ácidos acético u sales que se forman como subproductos, mediante el tratamiento de aclarado con agua; y similares.

Con el fin de obtener de forma remarcada el efecto de la invención, son preferentes los métodos de (i) y (ii) que son superiores en la capacidad de dispersar el aditivo y el método de (iv) en el caso en que un ácido orgánico y una sal del mismo se incorporan.

<Aplicaciones de uso de la resina de EVOH>

La resina de EVOH obtenida de este modo de la invención puede formarse en películas, láminas, copas, botellas etcétera mediante moldeado de fusión. Como el método de moldeado de fusión, se adoptan principalmente métodos de moldeado de extrusión (extrusión de troquel T, extrusión de inflado, moldeo por soplado, hilado de fusión, extrusión de contorno, etc.) y método de moldeado de inyección. La temperatura de moldeado de fusión se selecciona normalmente entre el intervalo de 150 a 300 °C en muchos casos.

Los artículos moldeados pueden usarse para diversas aplicaciones de uso según sea pero normalmente están laminados con otro sustrato para formar laminados para aumentar adicionalmente la resistencia e impartir otra función.

Como el otro sustrato, es útil una resina termoplástica. Ejemplos de resina termoplásticas incluyen polietilenos tales como polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de ultrabaja densidad, polietileno de alta media y polietileno de alta densidad; poliolefinas tales como polipropileno, copolímeros de etileno-propileno (en bloque y al azar), copolímeros de propileno- α -olefina (α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono), polibuteno y polipenteno; poliolefinas injertadas obtenidas mediante modificación por injerto de estas poliolefinas con un ácido carboxílico insaturado o un éster del mismo; ionómeros, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-éster de ácido acrílico, resinas a base de poliéster, resinas a base de poliamida (incluidas poliamidas copolimerizadas), cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, resinas a base de acrílico, poliestireno, resinas a base de éster de vinilo, elastómeros de poliéster, elastómeros de poliuretano, poliolefinas halogenadas tales como polietileno clorado y polipropileno clorado; policetonas aromáticas o alifáticas, polialcoholes obtenidos mediante su reducción y similares. Desde el punto de vista de usos prácticos tales

como propiedades físicas (particularmente resistencia) de los laminados, son preferentes resina a base de poliolefina y resina a base de poliamida y, en particular, se usa preferentemente polietileno y polipropileno.

Estas resinas de sustratos pueden contener un antioxidante, un agente antiestático, un lubricante, un agente de nucleación, un agente antibloqueo, un absorbente ultravioleta, cera y similares que se conocen hasta el momento, dentro del intervalo en el que el fin de la invención no se vea inhibido.

Con respecto al método de laminación de la laminar la resina de EVOH de la invención sobre el otro sustrato, puede adoptarse cualquier método conocido. Por ejemplo, puede mencionarse un método de laminación por extrusión de fusión del otro sustrato sobre una película o lámina de la resina de EVOH de la invención; un método de laminación de extrusión de fusión de la resina sobre el otro sustrato inversamente; un método de co-extrusión de la resina y el otro sustrato; un método de laminación en seco de la resina(capa) sobre el otro sustrato (capa) usando un adhesivo conocido tal como un compuesto de titanio orgánico, un compuesto de isocianato, un compuesto a base de poliéster o un compuesto de poliuretano; un método de aplicación de una solución de la resina sobre el otro sustrato y, a continuación, retirar el disolvente.

De estos métodos, el método de co-extrusión es preferente desde el punto de vista de costes y medioambiente.

Como una composición de capas del laminado, cuando una capa que contiene la resina de EVOH de la invención se refiere como a (a1, a2, ...) y una capa que contiene resina termoplástica se refiere como b (b1, b2, ...), no solo la estructura de doble capa de a/b sino también combinaciones arbitrarias de tales como b/a/b, a/b/a, a1/a2/b, a/b1/b2, b2/b1/a/b1/b2 y b2/b1/a/b1/a/b1/b2 son posibles. Además, cuando una capa reciclada que contiene una mezcla de la resina de EVOH y la resina termoplástica se refiere como R, b/R/a, b/R/a/b, b/R/a/R/b, b/a/R/a/b, b/R/a/R/a/R/b y similares también son posibles, obteniéndose la capa reciclada mediante remoldeado de fusión de bordes, productos defectuosos y similares generados en la producción del laminado.

Por casualidad, en la composición de capas anterior, puede proporcionarse una capa de resina adhesiva en entrecapas respectivas, si es necesario. Como la resina adhesiva, se puede usar una conocida. La resina adhesiva varía dependiendo del tipo de resina de la capa b y, por lo tanto, puede seleccionarse de forma adecuada. Normalmente, puede mencionarse un polímero de olefina modificada que contiene grupos carboxilo obtenidos mediante enlace químico de un ácido carboxílico insaturado o su anhídrido a una resina de poliolefina mediante una reacción de adición, un polietileno de injerto, polipropileno modificado por injerto de anhídrido maleico, copolímeros de etileno-propileno (en bloque y al azar) modificados por injerto de anhídrido maleico, copolímeros de etileno-acrilato de etilo modificados por injerto de anhídrido maleico, copolímeros de etileno-acetato de vinilo modificados por injerto de anhídrido maleico y similares. Es preferente un tipo de una mezcla de dos o más tipos seleccionados entre ellos. Además, también es posible mezcla la composición de EVOH u otra resina de EVOH, componentes elastómeros de goma tales como poliisobutileno y goma de etileno-propileno y además, la resina de la capa b y similares puede mezclarse con estas resinas adhesivas. En particular, la adherencia se mejora a veces mezclando una resina de poliolefina distinta de la resina de poliolefina que es una matriz de la resina adhesiva y, de este modo, el caso es útil.

El laminado tal como se ha mencionado anteriormente puede someterse posteriormente a un tratamiento de estirado (térmico), si es necesario. El tratamiento de estirado (térmico) se refiere a una operación mediante la cual un laminado con forma de película o lámina calentado de forma uniforme térmicamente se forma uniformemente en una forma de tubo o película mediante un mandril, un tapón, una fuerza de vacío, fuerza de presión de aire, soplado y similares. El estirado puede ser o bien un estirado uniaxial o bien biaxial y, en el caso del estirado biaxial, puede ser un estirado simultáneo o estirado secuencial.

Como método de estirado, puede adoptarse un método que tiene alta magnificación de estirado entre un método de estirado de rodillos, un método de estirado rameado, un método de estirado tubular, un método por estirado y soplado, una formación de presión al vacío/presión de aire y similares. En el caso del estirado biaxial, puede adoptarse tanto de un modo de estirado biaxial simultáneo como de un modo de estirado biaxial sucesivo. La temperatura de estirado se selecciona entre el intervalo normalmente aproximadamente de 40 a 170 °C, preferentemente de 60 a 160 °C. Cuando la temperatura de estirado es demasiado baja, el preste se vuelve pobre. Cuando la temperatura de estirado es demasiado alta, se vuelve complicado mantener un estado estirado estable.

Por casualidad, con el fin de impartir estabilidad dimensional después del estirado, puede llevarse a cabo un ajuste térmico posteriormente. El ajuste térmico es un método bien conocido y se puede practicar. Por ejemplo, la película estirada anterior se somete a tratamiento térmico normalmente de 80 a 180 °C, preferentemente de 100 a 165 °C, normalmente aproximadamente de 2 a 600 segundos manteniendo la película en un estado de tensión.

Además, en el caso de que la película estirada multicapa obtenida a partir de la resina de EVOH de la invención se use como película retráctil, para impartir una capacidad retráctil térmica, el ajuste térmico anterior no se realiza y, por ejemplo, un tratamiento de aplicación de un aire frío a la película después del estirado para someter el ajuste con enfriamiento.

El espesor de cada una de la capa de resina termoplástica y la capa de resina adhesiva del laminado no se

menciona categóricamente dependiendo de la composición de la capa, el tipo de resina termoplástica, el tipo de resina adhesiva, aplicaciones de uso, modo de envase, propiedades físicas a solicitar y similares, sino que se selecciona entre un intervalo normalmente de 10 a 1000 μm , preferentemente de 50 a 500 μm para la capa de resina termoplástica y se selecciona entre un intervalo de 5 a 500 μm , preferentemente aproximadamente de 10 a 250 μm para la capa de resina adhesiva.

Además, el espesor de la capa que contiene la resina de EVOH de la invención varía dependiendo de las propiedades de barrera de gas a solicitar y similares, pero es normalmente de 5 a 500 μm , preferentemente de 10 a 250 μm , y de manera particularmente preferente de 20 a 100 μm . Cuando el espesor es demasiado delgado, existe una tendencia de que no se obtienen suficientes propiedades de barrera de gas y, por otro lado, cuando es demasiado grueso, la flexibilidad de la película tiende a ser insuficiente.

En el caso de que se aplique adicionalmente otro sustrato mediante recubrimiento por extrusión sobre el laminado obtenido o una película o lámina de otro sustrato se lamine sobre la misma usando un adhesivo, pueden usarse sustancias arbitrarias (papel, papel metálico, una película o lámina de plástico estirado uniaxial o biaxialmente y un artículo de la misma depositado con una sustancia inorgánica, producto textil, producto textil no tejido, algodón de metal, artículo de madera y similares) como el otro sustrato distinto de la resina termoplástica anteriormente mencionada.

Bolsas y recipientes incluidas copas, bandejas, tubos, botellas y similares y tapas de los mismos, fabricadas con la película, lámina o película estirada obtenida como se ha descrito anteriormente son útiles para diversos recipientes de envasado para alimentos comunes, salsas tales como mayonesa y vinagreta, alimentos fermentados tales como miso, alimentos grasos y aceitosos tales como aceite de ensalada, bebidas, cosméticos, medicamentos y similares.

Ejemplos

La presente invención se describirá de manera específica haciendo referencia a los Ejemplos. Sin embargo, la invención no está limitada a la descripción de los Ejemplos, siempre y cuando no se aleje de la esencia de la invención.

Por casualidad, la(s) "parte(s)" en los ejemplos son la base en peso, a menos que se indique otra cosa.

<Ejemplo 1>

[Ajuste de concentración de oxígeno en monómero de éster de vinilo en almacenamiento]

Se purificó acetato de vinilo mediante destilación de antemano para ajustar la concentración de oxígeno de 0 a 1 ppm. Además, en el momento de cargar el acetato de vinilo en un tanque de almacenamiento, la concentración de oxígeno en el acetato de vinilo se ajustó a 3 ppm inyectando simultáneamente un gas mezclado de aire:nitrógeno = 1:10. Además, el interior del sistema se ajustó a 6 kPa (0,06 bar) y el acetato de vinilo se mantuvo a 30 °C.

Por casualidad, la concentración de oxígeno en el acetato de vinilo se midió usando cromatografía de gas.

[Ajuste de concentración de oxígeno en monómero de éster de vinilo en polimerización]

La concentración de oxígeno en acetato de vinilo se ajustó a 1 ppm mediante burbujeo de nitrógeno en acetato de vinilo en el que la concentración de oxígeno se había ajustado a 3 ppm.

Por casualidad, la concentración de oxígeno en el acetato de vinilo se midió usando cromatografía de gas.

[Producción de copolímero de etileno-éster de vinilo]

Usando un vaso de polimerización equipado con una máquina de agitación, se llevó a cabo continuamente la polimerización de un copolímero de etileno-acetato de vinilo bajo las siguientes condiciones.

(Condiciones de polimerización)

- Cantidad de suministro de acetato de vinilo en el que la concentración de oxígeno se ajustó a 1 ppm	2600 partes/h
- Cantidad de suministro de metanol	450 partes/h
- Cantidad de suministro de éster peróxido (catalizador de polimerización)	0,29 partes/h
- Temperatura de polimerización	67 °C
- Presión de etileno	4 MPa (145 psi)
- Tiempo de permanencia promedio	3,5 h

El contenido de etileno del copolímero de etileno-acetato de vinilo obtenido en esta ocasión fue del 32 % en moles y

la velocidad de polimerización de acetato de vinilo fue del 38 %.

[Producción de producto de copolímero de etileno-éster de vinilo saponificado]

- 5 A 100 partes de una solución de metanol que contiene un 50 % del copolímero de etileno-acetato de vinilo, se suministraron 150 partes de una solución de metanol que contenía 0,015 equivalentes de hidróxido sódico basándose en el grupo de acetato de vinilo en el copolímero y se llevó a cabo una reacción de saponificación de 100 a 110 °C con presión de 0,30 MPa (43,5 psi) durante 80 minutos. La concentración de resina en la solución de metanol resultante del producto de copolímeros de etileno-acetato de vinilo saponificado (grado de saponificación del
- 10 99,8 % en moles) fue del 30 %. Después, 60 partes de una solución de metanol acuosa que tenía un contenido de agua del 62,5 % se suministró a la solución de metanol del producto de copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado en condiciones azeotrópicas y se destiló metanol de 100 a 110 °C con una presión de 0,20 MPa (29 psi) hasta que la concentración de resina en la solución de metanol/agua del producto de copolímeros de etileno-acetato de vinilo se volvió el 40 %, obteniendo, de este modo, una solución homogénea de metanol/agua
- 15 completamente transparente.

- Posteriormente, la solución de metanol/agua obtenida del producto de copolímeros de etileno-acetato de vinilo saponificado se extruyó en un tanque de solución de coagulación compuesto de una solución de agua/metanol (relación de peso de 95/5) en una forma de cadena. La cadena se cortó con una cuchilla para obtener microgránulos
- 20 porosos. Los microgránulos obtenidos son uniformes en forma y no había presente ninguno deforme. Los microgránulos se cargaron en agua templada a 35 °C y se llevó a cabo agitación durante aproximadamente 4 horas para obtener microgránulos que tenían un contenido de agua del 50 %. Posteriormente, los microgránulos se secaron para obtener un producto de copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (microgránulos semitransparentes cilíndricos que tenían un diámetro promedio de 3,2 mm y una longitud promedio de 3,5 mm) que
- 25 tenía un contenido de agua del 0,3 %.

[Evaluación de ojos de pez]

- Los anteriores microgránulos del producto de copolímero de etileno-acetato de vinilo se formaron en una película con las siguientes condiciones para obtener una película monocapa que tiene un espesor de 30 µm.
- 30

(Condiciones de formación de película)

- Extrusora: diámetro (D) de 40 mm, L/D = 28
- 35 - Rosca: tipo pleno vuelo, relación de compresión = 2,7
- Paquete de pantalla: malla 100/100
- Troquel: anchura de 400 mm, tipo percha
- Temperatura de ajuste: C1/C2/C3/C4/A/D = 180/190/200/210/210/210 °C
- Número de rotaciones de rosca: 30 rpm
- 40 - Temperatura de rodillos: 70 °C

- Con respecto a la película monocapa obtenida que tiene un espesor de 30 µm, el número de ojos de pez que tienen un diámetro de 0,1 mm o más y menos de 0,2 mm y el número de ojos de pez que tienen un diámetro de 0,2 mm o más se recomptaron visualmente en el intervalo de 10 cm x 10 cm.
- 45

La Tabla 1 muestra los resultados de evaluación de los mismos.

<Ejemplo 2>

- 50 Se preparó una película de resina de EVOH del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto en que la concentración de oxígeno en acetato de vinilo en almacenamiento se cambió a 5 ppm en el Ejemplo 1 y se evaluó del mismo modo que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo comparativo 1>

- 55 Se preparó una película de resina de EVOH del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto en que la concentración de oxígeno en acetato de vinilo en almacenamiento se cambió a 9 ppm en el Ejemplo 1 y se evaluó del mismo modo que en el Ejemplo 1.

<Ejemplo comparativo 2>

- 60 Cuando la concentración de oxígeno en acetato de vinilo en almacenamiento se cambió a 1 ppm en el Ejemplo 1, se obstruyó el filtro de un tubo de transporte debido a la homopolimerización de acetato de vinilo en el tanque de almacenamiento y, de este modo, fue imposible suministrar acetato de vinilo al vaso de polimerización. Como
- 65 resultado, fue imposible producir un copolímero de etileno-acetato de vinilo.

[Tabla 1]

<Tabla 1>

	Concentración de oxígeno en acetato de vinilo en almacenamiento (ppm)	Concentración de oxígeno en acetato de vinilo en polimerización (ppm)	Número de ojos de pez (pieza)	
			diámetro de 0,1 mm o más a menos de 0,2 mm	diámetro de 0,2 mm o más
Ejemplo 1	3	1	20	1
Ejemplo 2	5	1	30	1
Ejemplo comparativo 1	9	1	40	3
Ejemplo comparativo 2	!	1	-	-

- 5 A partir del Ejemplo comparativo 1, en el caso de que la concentración de oxígeno en el monómero de éster de vinilo en el almacenamiento exceda el intervalo específico de la presente solicitud, se entiende que se generan muchos ojos de pez cuando se forma una película de resina de EVOH usando el monómero de éster de vinilo como materia prima.
- 10 Concretamente, cuando se comparan los Ejemplos 1 y 2 con el Ejemplo comparativo 1, se entiende que, en el caso de que se forma una película de resina de EVOH usando un monómero en el que la concentración de oxígeno entre dentro del intervalo específico de la presente solicitud como un monómero de éster de vinilo en almacenamiento, se reducen los ojos de pez en la película.
- 15 Mientras que se ha descrito la invención con detalle y con referencia a las realizaciones específicas de la misma, será evidente para un experto en la técnica que se pueden realizar diversos cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. La presente solicitud se basa en la Solicitud de patente japonesa n.º 2013-270991 presentada el 27 de diciembre de 2013 y la solicitud de patente japonesa n.º 2014-254191 presentada el 16 de diciembre de 2014 y el contenido se incorpora en el presente documento por referencia.

20

Aplicabilidad industrial

- Una película que usa una resina de EVOH obtenida a partir del copolímero de etileno-acetato de vinilo que es un producto resultante del método de producción de la presente invención tiene una ventaja de ojos de pez reducidos y, de este modo, es extremadamente útil industrialmente.

25

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de un copolímero de etileno-éster de vinilo mediante copolimerización de un monómero de éster de vinilo y etileno, en donde el monómero de éster de vinilo se almacena y/o transporta en un estado de una concentración de oxígeno de 2 a 8 ppm y se usa posteriormente para la polimerización ajustando la concentración de oxígeno a menos de 2 ppm.
2. El método de producción de un copolímero de etileno-éster de vinilo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el monómero de éster de vinilo después del almacenamiento y/o el transporte se copolimeriza en una concentración de oxígeno de 1 ppm o inferior.
3. El método de producción de un copolímero de etileno-éster de vinilo de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el monómero de éster de vinilo es un éster de vinilo alifático.
4. El método de producción de un copolímero de etileno-éster de vinilo de acuerdo con cualquiera una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde una temperatura del monómero de éster de vinilo durante el almacenamiento y/o el transporte es de 38 °C o inferior.
5. El método de producción de un copolímero de etileno-éster de vinilo de acuerdo con cualquiera una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde una presión del monómero de éster de vinilo durante el almacenamiento y/o el transporte es de 1 a 10 kPa.