



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 337 346**

51 Int. Cl.:
C08F 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02769577 .4**

96 Fecha de presentación : **13.05.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1403289**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2004**

54 Título: **Copolímero de etileno y alcohol vinílico modificado y método para la producción del mismo.**

30 Prioridad: **14.05.2001 JP 2001-143111**
05.12.2001 JP 2001-371911

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.04.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.04.2010

73 Titular/es: **KURARAY Co., Ltd.**
1621, Sakazu, Kurashiki-shi
Okayama 710-8622, JP

72 Inventor/es: **Ikeda, Kaoru;**
Tai, Shinji;
Isoyama, Kouta y
Watanabe, Tomoyuki

74 Agente: **Aznárez Urbieto, Pablo**

ES 2 337 346 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

Copolímero de etileno y alcohol vinílico modificado y método para la producción del mismo.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un copolímero de etileno y alcohol vinílico modificado que es superior en cuanto a sus propiedades barrera, transparencia, estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión, así como a un método para la producción del mismo.

10

Antecedentes de la técnica

Los copolímeros de etileno-alcohol vinílico, que en lo sucesivo se abreviarán como EVOH, son superiores en sus propiedades de transparencia y barrera a los gases, pero tienen el inconveniente de su escasa capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión. Se conoce un método para combinar una resina flexible, tal como un copolímero de etileno y acetato vinílico y un copolímero de etileno y propileno, con un EVOH para evitar este inconveniente. Sin embargo, este método tiene el inconveniente de que la transparencia se ve muy afectada.

15

Además, se conoce un material de moldeo por fusión que es superior en su resistencia a la fisura por tensiones, resistencia a los disolventes polares y resistencia al agua y que posee buenas propiedades barrera tanto a los gases como al oxígeno, con mayor capacidad de moldeo, especialmente en cuanto al estiramiento, el cual comprende un EVOH que contiene silicio con un contenido en etileno del 25-60% molar, un grado de saponificación del 95% molar o más y un contenido en silicio del 0,0005-0,2% molar (véase la JP-A-60.144304).

20

La JP-A-50-12186 describe un método para producir un EVOH modificado con una facilidad de moldeo mejorada, caracterizándose el método por la reacción de 0,01-0,8 partes en peso de un compuesto epoxi polifuncional con 100 partes en peso de EVOH con un contenido en etileno del 20-90% molar y un grado de saponificación del 95% o superior.

25

Sin embargo, en la tecnología convencional mencionada anteriormente, ninguna propiedad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión que posea el EVOH es necesariamente suficiente. Además, la capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión del EVOH, así como su transparencia no se consiguen al mismo tiempo.

30

En la JP-A-50-12186, se describe una mejora del "neck-in" (estrechamiento) (fenómeno en el que la anchura de un producto se vuelve más estrecha que el ancho de corte de la matriz) que tiene lugar cuando un EVOH se conforma en una película por medio de una matriz T, como una mejora de la facilidad de moldeo. Sin embargo, no se describe mejora alguna en la capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión, que es el objetivo de la presente invención. Además, no se obtienen efectos de mejora en la capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión con el EVOH descrito en la publicación citada anteriormente, el cual se sometió a reacción con una cantidad específica de un compuesto epoxi polifuncional. Además, en caso de utilizar un compuesto epoxi polifuncional, es difícil producir un EVOH donde la magnitud de la modificación con un compuesto epoxi se encuentre dentro del rango específico determinado en la presente invención.

35

40

La Patente de Estados Unidos N° 2.434.179 describe un hidroxi alquil éter soluble en agua de un copolímero hidrolizado de etileno y acetato vinílico, obteniéndose dicho éter mediante la sustitución por grupos hidroxilo de al menos un 50% de los grupos acetato de un copolímero de etileno y acetato vinílico en el que la relación molar entre el etileno y el acetato vinílico se encuentra en el rango de 1/25 a 8/1, y la sustitución de los grupos hidroxilo del copolímero hidrolizado resultante por grupos hidroxialquilo específicos.

45

Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un copolímero de etileno y alcohol vinílico modificado, el cual es superior en sus propiedades barrera, transparencia, capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión, así como un material barrera que comprende el mismo. Además, la invención proporciona un método para producir dicho copolímero de etileno y alcohol vinílico modificado.

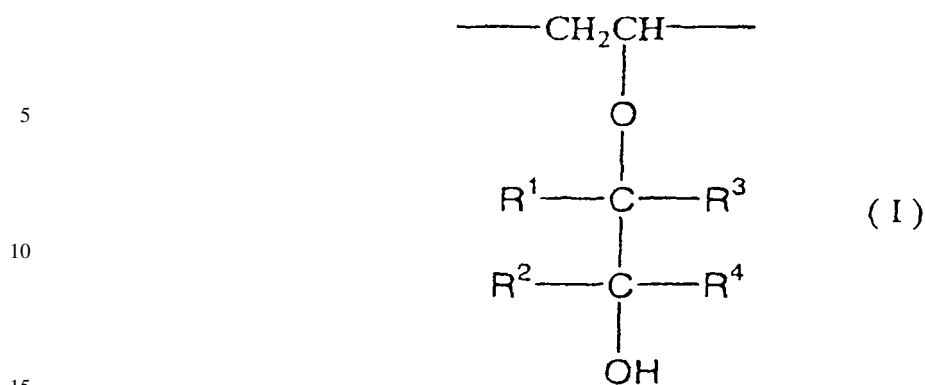
50

55 Descripción de la invención

El problema mencionado anteriormente se resuelve al proporcionar un copolímero de etileno y alcohol vinílico modificado (C) que tiene un contenido en etileno del 5-50% molar y que incluye un 0,3-25% molar de la siguiente unidad estructural (I):

60

65



en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 indican un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático de 1-10 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico de 3-10 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático de 6-10 átomos de carbono; R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden representar el mismo grupo o ser diferentes; R^3 y R^4 se pueden combinar; y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden tener un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo o un átomo de halógeno,

y donde los constituyentes del copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) distintos de la unidad estructural (I) y de las unidades etileno son principalmente unidades de alcohol vinílico.

En una realización preferente, se proporciona un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que tanto R^1 como R^2 son átomos de hidrógeno. En una realización especialmente preferente, se proporciona un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que uno de los citados R^3 y R^4 es un grupo hidrocarburo alifático de 1-10 átomos de carbono y el otro es un átomo de hidrógeno. En otra realización especialmente preferente, se proporciona un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que uno de los citados R^3 y R^4 es un sustituyente representado por $(\text{CH}_2)_i\text{OH}$, donde i es un número entero de 1-8, y el otro es un átomo de hidrógeno.

En una realización preferente, se proporciona un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que el copolímero contiene 0,1-20 $\mu\text{mol/g}$ de un ión metálico perteneciente a cualquiera de los Grupos 3-12 de la Tabla Periódica. En una realización especialmente preferente, se proporciona un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) que contiene un ión de ácido sulfónico. En una realización especialmente preferente, se proporciona un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que el contenido de ión metálico alcalino es de 1 a 50 veces (en relación molar) el contenido de ión de ácido sulfónico.

En una realización preferente, se proporciona un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que el copolímero tiene una velocidad de transmisión de oxígeno a 20°C y un HR (radio hidrodinámico) 65% no superior a 100 cc·20 $\mu\text{m/m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$. En una realización preferente, se proporciona un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en la que el copolímero tiene una velocidad de transmisión de gas dióxido de carbono a 20°C y un RH 65% no superior a 500 cc·20 $\mu\text{m/m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$. En una realización preferente, se proporciona un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) que tiene un módulo de Young en una medida de elongación/resistencia a la tracción a 23°C y un RH 50% no superior a 140 kgf/mm². Además, en una realización preferente, se proporciona un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) que tiene, en una medida de elongación/resistencia a la tracción a 23°C y un RH 50%, una resistencia a la tracción de un rendimiento de 0,5-7 kgf/mm² y un elongación de tracción en rotura no inferior al 150%.

Además, el problema que la presente invención intenta resolver se puede superar también proporcionando un método para producir el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) mencionado anteriormente, que comprende la reacción de un copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) con un compuesto epoxi monofuncional (B) de peso molecular no superior a 500.

En una realización preferente, se proporciona un método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que el método comprende la reacción de 100 partes en peso del copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) con 1-50 partes en peso del compuesto epoxi monofuncional (B).

En una realización preferente, se proporciona un método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que el copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) tiene un contenido en sal de metal alcalino no superior a 50 ppm en términos del elemento metálico. Además, en una realización preferente, se proporciona un método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que el copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) tiene un contenido en sal de metal alcalinotérreo no superior a 20 ppm en términos del elemento metálico.

ES 2 337 346 T3

En una realización preferente, se proporciona un método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que el compuesto epoxi monofuncional (B) es un compuesto epoxi que tiene de 2 a 8 átomos de carbono.

En una realización preferente, se proporciona un método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que la reacción entre el copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se lleva a cabo en una extrusora. En una realización especialmente preferente, se proporciona un método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que el compuesto epoxi monofuncional (B) se añade al copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) en un estado fundido a la extrusora.

En una realización preferente, se proporciona un método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que el copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se amasan por fusión en la extrusora en presencia de un catalizador (D) que contiene un ión de un metal que pertenece a cualquiera de los Grupos 3-12 de la Tabla Periódica.

En una realización preferente, se proporciona un método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que el catalizador (D) contiene un ión de zinc. En una realización preferente, se proporciona un método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que el catalizador (D) contiene un ión de ácido sulfónico. En una realización preferente, se proporciona un método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que están presentes 0,1-20 $\mu\text{mol/g}$ del catalizador (D), en términos del número de moles del ión metálico con respecto al peso del copolímero de etileno-alcohol vinílico (A). Además, en una realización preferente, se proporciona un método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que se añade una mezcla del compuesto epoxi monofuncional (B) y del catalizador (D) al copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) en un estado fundido.

En una realización preferente, se proporciona un método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que el copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se amasan por fusión en presencia del catalizador (D) y, después de la adición de un desactivador de catalizador (E), se lleva a cabo posteriormente el amasado por fusión. En una realización especialmente preferente, se proporciona un método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que el desactivador de catalizador (E) es un agente quelante. En una realización preferente, se proporciona un método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que la relación (E/D) entre el número de moles del desactivador de catalizador (E) y el número de moles del ión metálico contenido en el catalizador (D) es 0,2-10. Además, en una realización preferente, se proporciona un método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) en el que el copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se amasan por fusión en presencia del catalizador (D) y, después de eliminar el compuesto epoxi monofuncional no sometido a reacción (B), se añade el desactivador de catalizador (E).

En una realización preferente, el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) se utiliza como material barrera.

En una realización preferente, el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) se utiliza en forma de una composición que lo incluye.

En una realización preferente, el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) se utiliza en forma de un artículo moldeado por extrusión, una película, una lámina, una película estirada, un artículo termoformado, una película termocontraíble, un papel pintado, un cartón de decoración, una tubería, una manguera, un artículo extruido con plantilla, un artículo moldeado por extrusión y un soplado o material para envases flexibles.

En una realización preferente, se proporciona una estructura multicapa en la se laminan que el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) y una resina distinta del copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C). En una realización especialmente preferente, se proporciona una estructura multicapa en la que la resina distinta del copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) es al menos una resina seleccionada de entre el grupo consistente en poliolefina, poliamida, poliéster, poliestireno, poliuretano, cloruro de polivinilideno, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo y policarbonato. En otra realización especialmente preferente, se proporciona una estructura multicapa en la que la resina distinta del copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) es un elastómero.

En una realización preferente, se proporciona una película coextruída o una lámina coextruída que comprende la estructura multicapa.

En una realización preferente, se proporciona una tubería multicapa que comprende la estructura multicapa. En una realización especialmente preferente, se proporciona una tubería para combustibles o una tubería para la circulación de agua caliente que comprende la tubería multicapa.

En una realización preferente, se proporciona una manguera multicapa que comprende la estructura multicapa. En una realización especialmente preferente, se proporciona una manguera para combustibles que comprende la manguera multicapa.

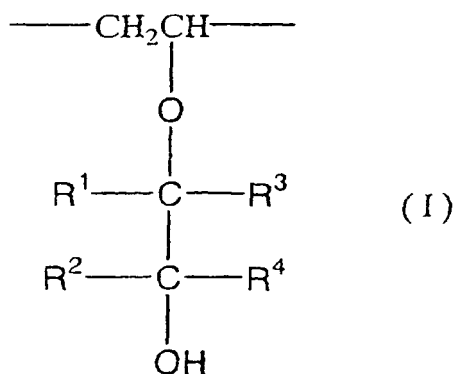
ES 2 337 346 T3

En una realización preferente, se proporciona un recipiente moldeado por coextrusión y soplado que comprende la estructura multicapa anterior.

En una realización preferente, se proporciona un recipiente moldeado por coinyección y soplado que comprende la estructura multicapa. En una realización preferente, se proporciona un recipiente moldeado por coinyección y soplado en el que la resina distinta del copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) es al menos una resina seleccionada de entre el grupo consistente en poliéster, polipropileno y polietileno. Además, en otra realización especialmente preferente, se proporciona un recipiente moldeado por coinyección y soplado en el que las capas que incluyen la resina distinta del copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) están dispuestas en contacto directo con ambas superficies de una capa que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C).

A continuación se describe detalladamente la presente invención.

El EVOH modificado (C) de la presente invención es un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) que tiene un contenido en etileno del 5-50% molar y que contiene el 0,3-25% molar de la siguiente unidad estructural (I):



en la que R¹, R², R³ y R⁴ indican un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático de 1-10 átomos de carbono (por ejemplo un grupo alquilo y un grupo alqueniilo), un grupo hidrocarburo alicíclico de 3-10 átomos de carbono (por ejemplo un grupo cicloalquilo y un grupo cicloalqueniilo) y un grupo hidrocarburo aromático de 6-10 átomos de carbono (por ejemplo un grupo fenilo); R¹, R², R³ y R⁴ pueden representar el mismo grupo o ser diferentes; R³ y R⁴ se pueden combinar; siempre que se excluya el caso en el que tanto R³ como R⁴ sean átomos de hidrógeno; y R¹, R², R³ y R⁴ pueden tener otros grupos, por ejemplo un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo y un átomo de halógeno,

y donde los constituyentes del copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) distintos de la unidad estructural (I) así como de las unidades etileno son principalmente unidades de alcohol vinílico.

En una realización preferente, tanto R¹ como R² son átomos de hidrógeno. En una realización especialmente preferente, tanto R¹ como R² son átomos de hidrógeno y uno de R³ y R⁴ es un grupo hidrocarburo alifático de 1-10 átomos de carbono y el otro es un átomo de hidrógeno. Preferentemente, el grupo hidrocarburo alifático es un grupo alquilo o un grupo alqueniilo. Desde el punto de vista de resaltar las propiedades de barrera a los gases necesarias cuando el EVOH modificado (C) se utiliza como material barrera, preferentemente uno de R³ y R⁴ es un grupo metilo o un grupo etilo y el otro es un átomo de hidrógeno.

Además, desde el punto de vista de las propiedades barrera a los gases necesarias cuando se utiliza el EVOH modificado (C) como material barrera, es también preferente que uno de R³ y R⁴ sea un sustituyente representado por (CH₂)_iOH, donde i es un número entero de 1-8, y el otro sea un átomo de hidrógeno. Cuando se resaltan las propiedades de barrera a los gases como material barrera, en el sustituyente representado por (CH₂)_iOH, i preferentemente es un número entero de 1-4, en especial 1 ó 2 y en particular 1.

La cantidad de unidad estructural (I) contenida en el EVOH modificado (C) de la presente invención debe estar incluida en el rango del 0,3-25% molar. El límite inferior de la cantidad de unidad estructural (I) preferentemente no es inferior al 0,5% molar, en especial no inferior al 1% molar y en particular no inferior al 2% molar. Por otra parte, el límite superior de la cantidad de unidad estructural (I) no es superior al 25% molar. Se puede obtener un EVOH modificado (C) superior simultáneamente en cuanto a sus propiedades barrera a los gases, transparencia, capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión cuando la cantidad de unidad estructural (I) presente se encuentra en el rango mencionado anteriormente.

El contenido en etileno del EVOH modificado (C) de la presente invención es preferentemente del 5-50% molar. Desde el punto de vista basado en que el EVOH modificado (C) de la presente invención aumenta su capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión, el límite inferior del contenido en etileno del EVOH modificado

(C) preferentemente es no inferior al 10% molar, en especial no inferior al 20% molar, en particular no inferior al 25% molar y con total preferencia no inferior al 31% molar. Por otra parte, desde el punto de vista de las propiedades barrera a los gases del EVOH modificado (C) de la presente invención, el límite superior del contenido en etileno del EVOH modificado (C) no es superior al 50% molar, en especial no superior al 45% molar. Cuando el contenido en etileno es inferior al 5% molar, la capacidad de moldeo por fusión puede verse reducida, mientras que cuando sobrepasa el 50% molar, las propiedades barrera a los gases pueden resultar insuficientes.

Los constituyentes del EVOH modificado (C) de la presente invención que no son las unidades estructurales (I) y las unidades etileno son principalmente unidades de alcohol vinílico. Las unidades de alcohol vinílico son normalmente unidades de alcohol vinílico que no han reaccionado con los compuestos epoxi monofuncionales (B) contenidos en el EVOH de partida (A). Las unidades de acetato de vinilo no saponificado que pueden estar incluidas en el EVOH (A) habitualmente están contenidas también en el EVOH modificado (C) como tales. Las mediciones NMR y del punto de fusión mostraron que el EVOH modificado (C) es un copolímero aleatorio que contiene estos constituyentes. Además, pueden estar incluidos también otros constituyentes, salvo que se vea afectado el objeto de la presente invención.

Una velocidad de flujo de fusión (MFR) preferente (medida a 190°C bajo una carga de 2.160 g) del EVOH modificado (C) de la presente invención es de 0,1-30 g/10 min, en especial de 0,3-25 g/10 min y en particular de 0,5-20 g/10 min. Se observa que cuando el punto de fusión es aproximadamente de 190°C o superior, las mediciones se llevan a cabo bajo una carga de 2.160 g a dos o más temperaturas no inferiores al punto de fusión. Los resultados se muestran, en un gráfico semiLog, con el inverso de la temperatura absoluta como abscisa frente al logaritmo de las MFRs como ordenada, representándose la MFR preferente mediante extrapolación a 190°C.

El método para producir el EVOH modificado (C) no está particularmente limitado. El método que los presentes inventores recomiendan es un método en el que el EVOH modificado (C) se obtiene mediante la reacción de un copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) con un compuesto epoxi monofuncional (B) de un peso molecular no superior a 500.

Además, el problema que la presente invención pretende resolver se puede superar también proporcionando un método para producir el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) que comprende la reacción de un copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) con un compuesto epoxi monofuncional (B) de un peso molecular no superior a 500.

Como EVOH (A) para su uso en la presente invención, se prefiere uno obtenido mediante la saponificación de un copolímero de etileno-éster de vinilo. Un éster de vinilo típico utilizado en la producción de EVOH es el acetato de vinilo. Sin embargo, se pueden emplear también otros ésteres de vinilo de ácidos grasos (por ejemplo propionato de vinilo y pivalato de vinilo). Salvo que se vea afectado el objeto de la presente invención, se permite también copolimerizar otros comonomeros, por ejemplo, α -olefinas tales como propileno, butileno, isobuteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno; ácidos carboxílicos insaturados o ésteres de los mismos, tales como ácido (meta)acrílico, (met)acrilato de metilo y (met)acrilato de etilo; compuestos de vinilsilano tales como viniltrimetoxisilano; ácidos sulfónicos insaturados o sales de los mismos; alquiltioles; y vinilpirrolidonas tales como N-vinilpirrolidona.

Cuando como EVOH (A) se emplea un EVOH que resulta de la copolimerización utilizando un compuesto de vinilsilano como componente de un comonomero, preferentemente el EVOH contiene aquel compuesto copolimerizado en una cantidad del 0,0002-0,2% molar. Cuando el EVOH contiene un compuesto de vinilsilano como componente de un comonomero en una cantidad dentro de dicho rango, se puede mejorar la compatibilidad en la viscosidad de fusión entre la resina de un sustrato y el EVOH modificado (C), permitiendo así la producción de artículos de película homogénea multicapa por coextrusión. En particular, cuando se utiliza una resina de sustrato con una alta viscosidad de fusión, resulta fácil obtener artículos de película homogéneos multicapa por coextrusión. El compuesto de vinilsilano incluye, por ejemplo, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltri(β -metoxietoxi)silano y γ -metacriloxipropilmetoxisilano. Son especialmente preferentes el viniltrimetoxisilano y viniltriethoxisilano.

El contenido en etileno del EVOH (A) para su uso en la presente invención es preferentemente del 5-50% molar. Desde el punto de vista de que el EVOH modificado (C) de la presente invención incrementa su capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión, el límite inferior del contenido en etileno del EVOH (A) preferentemente es no inferior al 10% molar, en especial no inferior al 20% molar, en particular no inferior al 25% molar y con especial preferencia no inferior al 31% molar. Por otra parte, desde el punto de vista de las propiedades barrera a los gases del EVOH modificado (C) de la presente invención, el límite superior del contenido en etileno del EVOH (A) no es superior al 50% molar, preferentemente no superior al 45% molar. Cuando el contenido en etileno es inferior al 5% molar, la moldeabilidad por fusión puede reducirse, mientras que cuando sobrepasa el 50% molar, la propiedad barrera a los gases puede resultar insuficiente.

Cuando el EVOH (A) para su uso en la invención comprende una mezcla de dos o más EVOHs de distintos contenidos en etileno, el valor medio calculado a partir de las proporciones de mezcla en peso de los EVOHs será el contenido en etileno del EVOH (A).

El grado de saponificación de la parte vinil éster en el EVOH (A) para su uso en la presente invención es preferentemente no inferior al 90%. En especial, el grado de saponificación de la parte vinil éster no es inferior al 95%, en particular no inferior al 98% y con total preferencia no inferior al 99%. Un grado de saponificación inferior al 90%

puede resultar en un deterioro de las propiedades barrera a los gases, especialmente en caso de alta humedad, así como en una termoestabilidad no satisfactoria, lo que puede resultar en la fácil formación de geles y burbujas en los artículos moldeados.

- 5 Cuando el EVOH (A) comprende una mezcla de dos o más EVOHs de distintos grados de saponificación, el valor medio calculado a partir de las proporciones de mezcla en peso de los EVOHs será el grado de saponificación del EVOH (A).

- 10 El contenido en etileno y el grado de saponificación del EVOH (A) se pueden determinar mediante resonancia magnética nuclear (RMN).

- Además, se puede emplear también un EVOH que contenga un compuesto de boro mezclado en el mismo como EVOH (A), salvo que el objeto de la presente invención se vea afectado. El compuesto de boro incluye, por ejemplo, ácidos bóricos, boratos, sales de ácido bórico e hidruros de boro. Concretamente, el ácido bórico incluye ácido orto-
15 bórico, ácido metabórico, ácido tetrabórico, etc.; los boratos incluyen borato de trietilo, de trimetilo, etc.; las sales de ácido bórico incluyen sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo de diversos ácidos bóricos tales como los mencionados anteriormente, así como bórax, etc. Entre estos compuestos, es preferente el ácido ortobórico, que en lo que sigue se denominará ácido bórico.

- 20 Cuando el EVOH que contiene un compuesto de boro mezclado en su interior se emplea como EVOH (A), su contenido en compuesto de boro se sitúa preferentemente entre 20 y 2.000 ppm, en particular entre 50 y 1.000 ppm en términos del elemento boro. La mezcla del compuesto de boro en una cantidad dentro de estos rangos puede proporcionar un EVOH donde la variación en el par está restringida durante su fusión por calentamiento. Sin embargo, si el contenido en compuesto de boro es inferior a 20 ppm, dicho efecto se verá reducido, mientras que si es superior
25 a 2.000 ppm, el EVOH resultante se gelificará fácilmente y puede tener poca capacidad de moldeo.

- Además, como EVOH (A) se puede emplear un EVOH (A) que contiene un compuesto de ácido fosfórico. Esto puede estabilizar con éxito las cualidades (por ejemplo el color) de la resina. El compuesto de ácido fosfórico para su uso en la presente invención no está particularmente limitado. Se pueden utilizar diversos ácidos, tales como ácido
30 fosfórico y ácido fosforoso, así como sus sales. Las sales de los ácidos fosfóricos pueden tener cualquier forma de fosfato primario, fosfato secundario y fosfato terciario, pero son preferentes los fosfatos primarios. La especie catiónica tampoco está limitada específicamente. Sin embargo, son preferentes las sales de metales alcalinos. Entre estas sales, son preferentes el dihidrogenofosfato de sodio y el dihidrogenofosfato de potasio. Cuando se utiliza un EVOH (A) que contiene un compuesto de ácido fosfórico, el contenido en compuesto de ácido fosfórico es preferentemente no
35 superior a 200 ppm, en especial 5-100 ppm y en particular 5-50 ppm en términos del grupo fosfato.

- Sin embargo, cuando el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se someten a reacción conjuntamente en presencia de un catalizador (D) que contiene un ión de un metal que pertenece a cualquiera de los Grupos 3-12 de la Tabla Periódica tal como se describe más adelante, es conveniente que el contenido en compuesto de ácido fosfórico
40 sea lo más pequeño posible, debido a que las sales de ácido fosfórico desactivarán el catalizador. En este caso, el contenido en compuesto de ácido fosfórico del EVOH (A) preferentemente no es superior a 200 ppm, en especial no superior a 100 ppm y en particular no superior a 50 ppm en términos del grupo fosfato.

- Además, como se describe más adelante, el EVOH modificado (C) de la presente invención se obtiene preferentemente llevando a cabo una reacción entre un EVOH (A) y un compuesto epoxi monofuncional (B) que tiene un peso molecular no superior a 500, en una extrusora. Durante la reacción, se expone el EVOH a una condición de calentamiento. Si el EVOH (A) contiene una cantidad en exceso de sal de metal alcalino y/o de sal de metal alcalinotérreo en ese momento, el EVOH modificado (C) resultante puede sufrir de una coloración. Además, pueden surgir problemas
45 tales como reducción de la viscosidad del EVOH modificado (C), lo que resulta en un deterioro de la capacidad de moldeo del mismo. Además, cuando se utiliza un catalizador (D) tal como se describe más adelante, es conveniente que las cantidades de aquellas sales que han de añadirse sean cuanto más pequeñas como sea posible, ya que desactivarán el catalizador (D).

- Con el fin de evitar el problema mencionado anteriormente, preferentemente el contenido en sal de metal alcalino incluido en el EVOH (A) no es superior a 50 ppm en términos de los elementos metálicos. En una realización especialmente preferente, el contenido en sal de metal alcalino incluido en el EVOH (A) no es superior a 30 ppm, en particular no superior a 20 ppm en términos de los elementos metálicos. Desde el mismo punto de vista, el contenido en sal de metal alcalinotérreo incluido en el EVOH (A) preferentemente es no superior a 20 ppm, en especial no superior a 10
50 ppm y en particular no superior a 5 ppm en términos de los elementos metálicos. Es especialmente preferente que el EVOH (A) no contenga sustancialmente ninguna sal de metal alcalinotérreo.

Además, se puede utilizar un EVOH que contenga un estabilizador térmico, un antioxidante o similar, incorporado en su interior, salvo que se vea afectado el objeto de la presente invención.

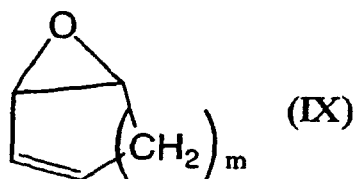
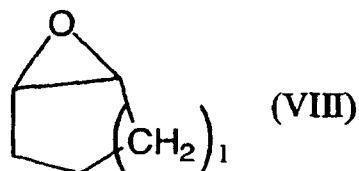
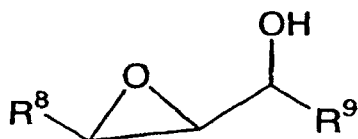
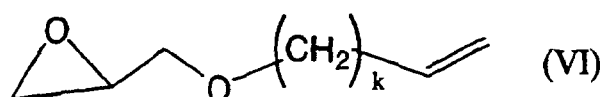
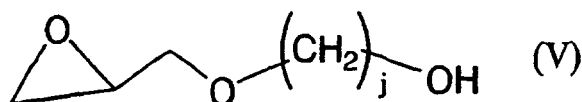
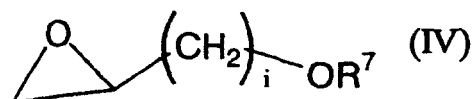
- 65 El EVOH (A) para su uso en la presente invención tiene preferentemente una viscosidad intrínseca no inferior a 0,06 l/g. La viscosidad intrínseca del EVOH (A) se encuentra preferentemente en el rango de 0,07-0,2 l/g, en especial 0,075-0,15 l/g y en particular 0,080-0,12 l/g. Cuando la viscosidad intrínseca del EVOH (A) es inferior a 0,06 l/g, la capacidad de elongación, flexibilidad y resistencia a la flexión pueden deteriorarse. Por otra parte, si la viscosidad

intrínseca del EVOH (A) sobrepasa 0,2 l/g, se pueden formar fácilmente geles y burbujas en el artículo moldeado que incluye el EVOH modificado (C).

Una velocidad de flujo de fusión (MFR) preferente (medida a 190°C bajo una carga de 2.160 g) del EVOH (A) para su uso en la presente invención es de 0,1-30 g/10 min, en especial de 0,3-25 g/10 min y en particular de 0,5-20 g/10 min. Se observa que cuando el punto de fusión es de aproximadamente 190°C o superior, las mediciones se llevan a cabo bajo una carga de 2.160 g a dos o más temperaturas no inferiores al punto de fusión. Los resultados se muestran en un gráfico semiLog, con la inversa de la temperatura absoluta como abscisa frente al logaritmo de las MFRs como ordenada y la MFR preferente se representa por extrapolación a 190°C. Se pueden mezclar y utilizar dos o más EVOHs de distintas MFRs.

El compuesto epoxi monofuncional (B) de un peso molecular no superior a 500 para su uso en la presente invención debe ser un compuesto epoxi monofuncional. En otras palabras, debe ser un compuesto epoxi que tiene solamente un grupo epoxi en su molécula. Cuando se utiliza un compuesto epoxi polifuncional con dos o más funcionalidades, puede que no se obtenga el efecto de la presente invención. Se debe observar que durante la producción del compuesto epoxi monofuncional puede estar incluida una cantidad muy pequeña de compuestos epoxi polifuncional. Salvo que el objeto de la presente invención se vea afectado, se puede emplear un compuesto epoxi monofuncional que contiene una cantidad muy pequeña de compuesto epoxi polifuncional como compuesto epoxi monofuncional (B) de peso molecular no superior a 500 en la presente invención.

El compuesto epoxi monofuncional (B) con un peso molecular no superior a 500 para su uso en la presente invención no está particularmente limitado. Específicamente, se pueden utilizar adecuadamente los compuestos representados por las siguientes fórmulas (III) a (IX)



ES 2 337 346 T3

donde R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ representan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático (por ejemplo un grupo alquilo, alqueno o similar) de 1-10 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico (por ejemplo un grupo cicloalquilo, cicloalqueno o similar) de 3-10 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo aromático de 6-10 átomos de carbono (por ejemplo un grupo fenilo o similar); e i, j, k, l y m indican cada uno un número entero de 1 a 8.

Ejemplos de compuestos epoxi monofuncionales (B) de peso molecular no superior a 500 representados por la fórmula (III) incluyen: epoxietano (óxido de etileno), epoxipropano, 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano, 3-metil-1,2-epoxibutano, 1,2-epoxipentano, 2,3-epoxipentano, 3-metil-1,2-epoxipentano, 4-metil-1,2-epoxipentano, 4-metil-2,3-epoxipentano, 3-etil-1,2-epoxipentano, 1,2-epoxihexano, 2,3-epoxihexano, 3,4-epoxihexano, 3-metil-1,2-epoxihexano, 4-metil-1,2-epoxihexano, 5-metil-1,2-epoxihexano, 3-etil-1,2-epoxihexano, 3-propil-1,2-epoxihexano, 4-etil-1,2-epoxihexano, 5-metil-1,2-epoxihexano, 4-metil-2,3-epoxihexano, 4-etil-2,3-epoxihexano, 2-metil-3,4-epoxihexano, 2,5-dimetil-3,4-epoxihexano, 3-metil-1,2-epoxiheptano, 4-metil-1,2-epoxiheptano, 5-metil-1,2-epoxiheptano, 6-metil-1,2-epoxiheptano, 3-etil-1,2-epoxiheptano, 3-propil-1,2-epoxiheptano, 3-butil-1,2-epoxiheptano, 4-etil-1,2-epoxiheptano, 4-propil-1,2-epoxiheptano, 5-etil-1,2-epoxiheptano, 4-metil-2,3-epoxiheptano, 4-etil-2,3-epoxiheptano, 4-propil-2,3-epoxiheptano, 2-metil-3,4-epoxiheptano, 5-metil-3,4-epoxiheptano, 5-etil-3,4-epoxiheptano, 2,5-dimetil-3,4-epoxiheptano, 2-metil-5-etil-3,5-epoxiheptano, 1,2-epoxiheptano, 2,3-epoxiheptano, 3,4-epoxiheptano, 1,2-epoxioctano, 2,3-epoxioctano, 3,4-epoxioctano, 4,5-epoxioctano, 1,2-epoxinonano, 2,3-epoxinonano, 3,4-epoxinonano, 4,5-epoxinonano, 1,2-epoxidecano, 2,3-epoxidecano, 3,4-epoxidecano, 4,5-epoxidecano, 5,6-epoxidecano, 1,2-epoxiundecano, 2,3-epoxiundecano, 3,4-epoxiundecano, 4,5-epoxiundecano, 5,6-epoxiundecano, 1,2-epoxidodecano, 2,3-epoxidodecano, 3,4-epoxidodecano, 4,5-epoxidodecano, 5,6-epoxidodecano, 6,7-epoxidodecano, epoxietilbenceno, 1-fenil-1,2-epoxipropano, 3-fenil-1,2-epoxipropano, 1-fenil-1,2-epoxibutano, 3-fenil-1,2-epoxibutano, 4-fenil-1,2-epoxibutano, 1-fenil-1,2-epoxipentano, 3-fenil-1,2-epoxipentano, 4-fenil-1,2-epoxipentano, 5-fenil-1,2-epoxipentano, 1-fenil-1,2-epoxihexano, 3-fenil-1,2-epoxihexano, 4-fenil-1,2-epoxihexano, 5-fenil-1,2-epoxihexano y 6-fenil-1,2-epoxihexano.

Ejemplos de compuestos epoxi monofuncionales (B) de peso molecular no superior a 500 representados por la fórmula (IV) incluyen: metil glicidil éter, etil glicidil éter, n-propil glicidil éter, isopropil glicidil éter, n-butil glicidil éter, isobutil glicidil éter, tert-butil glicidil éter, 1,2-epoxi-3-pentiloxipropano, 1,2-epoxi-3-hexiloxipropano, 1,2-epoxi-3-heptiloxipropano, 1,2-epoxi-3-octiloxipropano, 1,2-epoxi-3-feniloxipropano, 1,2-epoxi-3-benciloxipropano, 1,2-epoxi-4-metoxibutano, 1,2-epoxi-4-etoxibutano, 1,2-epoxi-4-propoxibutano, 1,2-epoxi-4-butoxibutano, 1,2-epoxi-4-pentiloxibutano, 1,2-epoxi-4-hexiloxibutano, 1,2-epoxi-4-heptiloxibutano, 1,2-epoxi-4-feniloxibutano, 1,2-epoxi-4-benciloxibutano, 1,2-epoxi-5-metoxipentano, 1,2-epoxi-5-etoxipentano, 1,2-epoxi-5-propoxipentano, 1,2-epoxi-5-butoxipentano, 1,2-epoxi-5-pentiloxipentano, 1,2-epoxi-5-hexiloxipentano, 1,2-epoxi-5-feniloxipentano, 1,2-epoxi-6-metoxihexano, 1,2-epoxi-6-etoxihexano, 1,2-epoxi-6-propoxihexano, 1,2-epoxi-6-butoxihexano, 1,2-epoxi-6-heptoxihexano, 1,2-epoxi-7-metoxiheptano, 1,2-epoxi-7-etoxiheptano, 1,2-epoxi-7-propoxiheptano, 1,2-epoxi-7-butiloxiheptano, 1,2-epoxi-8-metoxiheptano, 1,2-epoxi-8-etoxiheptano, 1,2-epoxi-8-butoxiheptano, glicidol, 3,4-epoxi-1-butanol, 4,5-epoxi-1-pentanol, 5,6-epoxi-1-hexanol, 6,7-epoxi-1-heptanol, 7,8-epoxi-1-octanol, 8,9-epoxi-1-nonanol, 9,10-epoxi-1-decanol y 10,11-epoxi-1-undecanol.

Ejemplos de compuestos epoxi monofuncionales (B) de peso molecular no superior a 500 representados por la fórmula (V) incluyen: etilenglicol monoglicidil éter, propanodiol monoglicidil éter, butanodiol monoglicidil éter, heptanodiol monoglicidil éter, hexanodiol monoglicidil éter, heptanodiol monoglicidil éter y octanodiol monoglicidil éter.

Ejemplos de compuestos epoxi monofuncionales (B) de peso molecular no superior a 500 representados por la fórmula (VI) incluyen: 3-(2,3-epoxi)propoxi-1-propeno, 4-(2,3-epoxi)propoxi-1-buteno, 5-(2,3-epoxi)propoxi-1-penteno, 6-(2,3-epoxi)propoxi-1-hexeno, 7-(2,3-epoxi)propoxi-1-hepteno y 8-(2,3-epoxi)propoxi-1-octeno.

Ejemplos de compuestos epoxi monofuncionales (B) de peso molecular no superior a 500 representados por la fórmula (VII) incluyen: 3,4-epoxi-2-butanol, 2,3-epoxi-1-butanol, 3,4-epoxi-2-pentanol, 2,3-epoxi-1-pentanol, 1,2-epoxi-3-pentanol, 2,3-epoxi-4-metil-1-pentanol, 2,3-epoxi-4,4-dimetil-1-pentanol, 2,3-epoxi-1-hexanol, 3,4-epoxi-2-hexanol, 4,5-epoxi-3-hexanol, 1,2-epoxi-3-hexanol, 2,3-epoxi-4-metil-1-hexanol, 2,3-epoxi-4-etil-1-hexanol, 2,3-epoxi-4,4-dimetil-1-hexanol, 2,3-epoxi-4,4-dietil-1-hexanol, 2,3-epoxi-4-metil-4-etil-1-hexanol, 3,4-epoxi-5-metil-2-hexanol, 3,4-epoxi-5,5-dimetil-2-hexanol, 3,4-epoxi-2-heptanol, 2,3-epoxi-1-heptanol, 4,5-epoxi-3-heptanol, 2,3-epoxi-4-heptanol, 1,2-epoxi-3-heptanol, 2,3-epoxi-1-octanol, 3,4-epoxi-2-octanol, 4,5-epoxi-3-octanol, 5,6-epoxi-4-octanol, 2,3-epoxi-4-octanol, 1,2-epoxi-3-octanol, 2,3-epoxi-1-nonanol, 3,4-epoxi-2-nonanol, 4,5-epoxi-3-nonanol, 5,6-epoxi-4-nonanol, 3,4-epoxi-5-nonanol, 2,3-epoxi-4-nonanol, 1,2-epoxi-3-nonanol, 2,3-epoxi-1-decanol, 3,4-epoxi-2-decanol, 4,5-epoxi-3-decanol, 5,6-epoxi-4-decanol, 6,7-epoxi-5-decanol, 3,4-epoxi-5-decanol, 2,3-epoxi-4-decanol y 1,2-epoxi-3-decanol.

Ejemplos de compuestos epoxi monofuncionales (B) de peso molecular no superior a 500 representados por la fórmula (VIII) incluyen: 1,2-epoxiciclohexano, 1,2-epoxicicloheptano, 1,2-epoxiciclooctano, 1,2-epoxiciclononano, 1,2-epoxiciclododecano, 1,2-epoxicicloudodecano y 1,2-epoxiciclododecano.

Ejemplos de compuestos epoxi monofuncionales (B) de peso molecular no superior a 500 representados por la fórmula (IX) incluyen: 3,4-epoxiciclohexeno, 3,4-epoxiciclohepteno, 3,4-epoxicicloocteno, 3,4-epoxiciclononeno, 1,2-epoxiciclododeceno, 1,2-epoxicicloudodeceno y 1,2-epoxiciclododeceno.

ES 2 337 346 T3

Los compuestos epoxi de 2-8 átomos de carbono son particularmente preferentes como compuestos epoxi monofuncionales (B) de peso molecular no superior a 500 a utilizar para la presente invención. El número de átomos de carbono del compuesto epoxi monofuncional (B) es preferentemente de 2-6, particularmente de 2-4 teniendo en cuenta la facilidad de manejo del compuesto y su reactividad con EVOH (A). Además, preferentemente el compuesto epoxi monofuncional (B) es un compuesto representado por la fórmulas (III) o (IV). Desde el punto de vista de la reactividad con EVOH (A) y de las propiedades barrera a los gases de un EVOH modificado (C) a obtener, son particularmente preferentes 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano, epoxipropano, epoxietano y glicidol. Son especialmente preferentes epoxipropano y glicidol. En las aplicaciones en las que se requiere un control sanitario, tales como envases para alimentos, envases para bebidas y envases para medicamentos, es conveniente utilizar 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano, epoxipropano y epoxietano como compuesto epoxi (B). Con total preferencia se emplea epoxipropano.

Se obtiene el EVOH modificado (C) mediante la reacción del EVOH (A) y del compuesto epoxi monofuncional (B). La proporción de mezcla preferente entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) es 1-50 partes en peso de (B) a 100 partes en peso de (A), en especial 2-40 partes en peso de (B) a 100 partes en peso de (A) y en particular 5-35 partes en peso de (B) a 100 partes en peso de (A).

El método para producir el EVOH modificado (C) mediante la reacción del EVOH (A) con el compuesto epoxi monofuncional (B) de peso molecular no superior a 500 no está particularmente limitado; ejemplos de métodos preferentes incluyen un método de producción en el que el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se someten a reacción conjuntamente en solución y un método de producción en el que el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se someten a reacción conjuntamente en una extrusora.

En el método de producción que utiliza una reacción en solución, el EVOH modificado (C) se obtiene mediante la reacción del compuesto epoxi monofuncional (B) con una solución del EVOH (A) en presencia de un catalizador ácido o alcalino. Además, el EVOH modificado (C) se puede producir también mediante la disolución del EVOH (A) y del compuesto epoxi monofuncional (B) en un disolvente de reacción y posterior un tratamiento térmico. Como disolvente de reacción son preferentes los disolventes polares apróticos que sean buenos disolventes para el EVOH (A), tal como dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona.

El catalizador de reacción incluye catalizadores ácidos tales como ácido *p*-toluensulfónico, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido sulfúrico, así como trifluoruro de boro, y catalizadores alcalinos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio y metóxido de sodio. Entre ellos, se emplean preferentemente los catalizadores ácidos. La cantidad de catalizador adecuada es de 0,0001-10 partes en peso en 100 partes en peso del EVOH (A). La temperatura de reacción se encuentra apropiadamente en el rango de temperatura ambiente hasta 150°C.

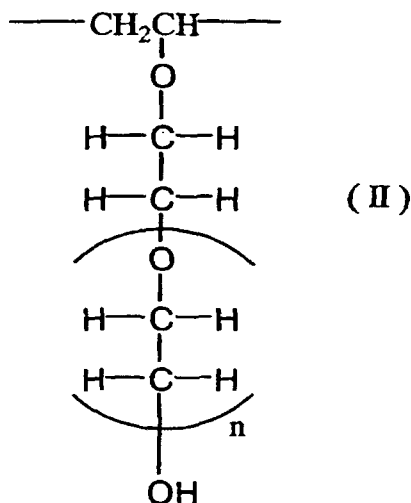
En el método de producción según el cual el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se someten a reacción conjuntamente en una extrusora, no existen limitaciones particulares en cuanto a la extrusora que se debe utilizar, pero es preferible someter a reacción el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) a una temperatura de aproximadamente 180°C-300°C mediante el uso de una extrusora de un solo tornillo, extrusora de doble tornillo o extrusora de múltiples tornillos, con dos tornillos o más. Tal como se describe más abajo, durante la reacción en una extrusora, es preferible emplear una temperatura de fusión relativamente baja en el caso de que haya un catalizador (D) presente. Por otra parte, cuando no se emplea ningún catalizador (D), la temperatura conveniente es de aproximadamente 200°C-300°C.

Cuando se utiliza una extrusora de doble tornillo o una extrusora de múltiples tornillos, con dos tornillos o más, la modificación de la estructura del tornillo incrementa fácilmente la presión en la sección de la reacción y posibilita la realización de una reacción eficaz entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B). En caso de utilizar una extrusora de un solo tornillo, es posible aumentar la presión en la sección de reacción conectando dos o más extrusoras y colocando una válvula en el paso de la resina entre las extrusoras. Alternativamente, la producción se puede llevar a cabo conectando dos o más extrusoras de doble tornillo o extrusoras de múltiples tornillos con dos o más tornillos.

Comparando el método de producción mediante una reacción en solución con la que utiliza una reacción en una extrusora, el método que emplea una reacción en solución requiere un disolvente para disolver el EVOH (A) y exige también la recuperación y eliminación del disolvente después de la reacción. Por tanto, dicho método conlleva un proceso complicado. Con el fin de mejorar la reactividad entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B), es conveniente mantener el sistema de reacción en condiciones de calor y/o presión. En comparación con la reacción en solución, en la reacción dentro de una extrusora es fácil mantener las condiciones de calor y/o presión del sistema de reacción. Desde este punto de vista, la reacción en una extrusora posee grandes ventajas.

Además, cuando se lleva a cabo la reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) mediante una reacción en solución, no es forzosamente fácil controlar la reacción y, por tanto, la reacción puede continuar de forma excesiva. En otras palabras, aunque se obtenga el EVOH modificado (C) con la unidad estructural (I) como consecuencia de la reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B), se puede obtener un producto con una unidad estructural distinta de la especificada en la presente invención debido a otra reacción de un grupo hidroxilo contenido en la unidad estructural (I) con un compuesto epoxi monofuncional (B).

De forma específica, cuando el compuesto epoxi monofuncional (B) es óxido de etileno, la continuación excesiva de la reacción mencionada más arriba resultará en la formación de un EVOH con la unidad estructural (II) que se muestra a continuación:



donde n es un número natural de 1 o más.

Los presentes inventores estudiaron y aclararon que un incremento en la proporción de la unidad estructural (II) contenida mencionada más arriba, unidad que es diferente de la unidad estructural (I) especificada en la presente invención, resulta en la reducción de las propiedades de barrera al gas del EVOH modificado (C) a obtener. Además, descubrieron que la aparición de dicha reacción secundaria se podría limitar cuando la reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se lleva a cabo efectivamente en una extrusora. Desde este punto de vista, es preferente el método en el que el EVOH modificado (C) se obtiene mediante la reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) en una extrusora.

Además, en el método que utiliza una reacción en solución, el calentamiento del sistema de reacción puede provocar la vaporización del compuesto epoxi monofuncional (B) al exterior del sistema, ya que el compuesto epoxi monofuncional (B) de peso molecular no superior a 500 empleado en la presente invención no siempre tiene un alto punto de ebullición. Sin embargo, es posible inhibir la vaporización del compuesto epoxi monofuncional (B) al exterior del sistema mediante la reacción del EVOH (A) con el compuesto epoxi monofuncional (B) en una extrusora. En particular, cuando se alimenta el compuesto epoxi monofuncional (B) bajo presión durante su adición a la extrusora, es posible aumentar la reactividad entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) y, al mismo tiempo, inhibir notablemente la vaporización del compuesto epoxi monofuncional (B) al exterior del sistema.

El método que consiste en mezclar el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) durante la reacción en una extrusora no está particularmente limitado. Los ejemplos preferentes incluyen un método en el que el compuesto epoxi monofuncional (B) se pulveriza en el EVOH (A) antes de que se alimente a la extrusora y un método en el que el EVOH (A) se alimenta a la extrusora y se pone en contacto con el compuesto epoxi monofuncional (B) en la extrusora. Entre ellos, es preferente el método en el que el EVOH (A) se alimenta a una extrusora y se pone en contacto después con el compuesto epoxi monofuncional (B) dentro de la extrusora desde el punto de vista de que se puede inhibir la vaporización del compuesto epoxi monofuncional (B) al exterior del sistema. Además, la posición en la que se añade el compuesto epoxi monofuncional (B) a la extrusora es opcional. Sin embargo, desde el punto de vista de la reactividad entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi (B), es conveniente añadir el compuesto epoxi monofuncional (B) al EVOH (A) fundido.

El método de producción que consiste en utilizar una reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) dentro de una extrusora, el cual es recomendado por el presente inventor, comprende (1) un paso de fusión del EVOH (A), (2) un paso de adición del compuesto epoxi monofuncional (B) y (3) un paso de eliminación del compuesto epoxi monofuncional no reaccionado mediante ventilación o similar. Desde el punto de vista de una reacción suave, preferentemente se elimina la humedad y el oxígeno del sistema. Con este propósito, se pueden eliminar la humedad y el oxígeno mediante ventilación o similar antes de añadir el compuesto epoxi monofuncional (B) a la extrusora.

Además, en el paso de adición del compuesto epoxi monofuncional (B), preferentemente se suministra el compuesto epoxi monofuncional (B) bajo presión tal como se ha descrito anteriormente. En ese momento, si la presión no es lo suficientemente alta, la reactividad puede disminuir y surgirán problemas tales como una variación en la veloci-

ES 2 337 346 T3

dad de descarga. La presión necesaria varía ampliamente, dependiendo del punto de ebullición del compuesto epoxi monofuncional (B) y de la temperatura de extrusión, pero habitualmente se encuentra preferentemente en el rango de 0,5-30 MPa y especialmente en el rango de 1-20 MPa.

5 En el método de producción de la presente invención, preferentemente se amasa por fusión el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) en una extrusora en presencia de un catalizador (D) que contiene un ión de un metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica. El hecho de que el catalizador (D) que contiene un ión de un metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica esté presente posibilita la reacción del EVOH (A) con el compuesto epoxi monofuncional (B) eficazmente, aún cuando el amasado por fusión se lleve a cabo a una
10 temperatura más baja. En otras palabras, es posible obtener fácilmente un EVOH altamente modificado (C) por medio de un amasado por fusión a una temperatura relativamente baja. El EVOH es una resina cuya estabilidad de fusión a altas temperaturas no es muy buena. Por tanto, desde el punto de vista de prevenir la degradación de la resina, es conveniente que el amasado por fusión se pueda llevar a cabo a dichas bajas temperaturas. Cuando el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se someten a reacción juntos sin utilizar el catalizador (D), el EVOH modificado
15 (C) resultante tiende a tener una MFR inferior a la del EVOH (A) de partida. Sin embargo, cuando se utiliza el catalizador (D), la MFR apenas cambia.

El catalizador (D) utilizado en la presente invención contiene un ión de un metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica. Lo más importante para el ión metálico utilizado para el catalizador (D) consiste en tener una acidez de Lewis moderada. Desde este punto de vista, se utilizan iones de metales que pertenecen al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica. Entre ellos, son preferentes los iones metálicos que pertenecen al Grupo 3 ó 12 de la Tabla Periódica debido a su moderada acidez de Lewis; son especialmente preferentes los iones zinc, ytrio y gadolinio. Es particularmente adecuado un catalizador (D) que contiene un ión zinc, ya que posee una actividad catalítica extremadamente alta y se obtendría un EVOH modificado (C) superior en termoestabilidad.

25 El ión de metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica se añade preferentemente en una cantidad de 0,1-20 $\mu\text{mol/g}$, en términos de número de moles de ión metálico con respecto al peso del EVOH (A). Cuando se añade demasiado ión, el EVOH puede coagularse durante su amasado por fusión. Por tanto, en particular, la cantidad de ión no es superior a 10 $\mu\text{mol/g}$. Por otra parte, cuando se añade una cantidad demasiado pequeña de ión, se puede obtener un efecto no satisfactorio en la adición del catalizador (D). Por tanto, preferentemente la cantidad de ión no es inferior a 0,5 $\mu\text{mol/g}$. Se debe observar que la cantidad apropiada de ión de metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica puede variar dependiendo del tipo de metal a emplear y del tipo de anión descrito más adelante y, por tanto, debería ser ajustada adecuadamente considerando estos factores.

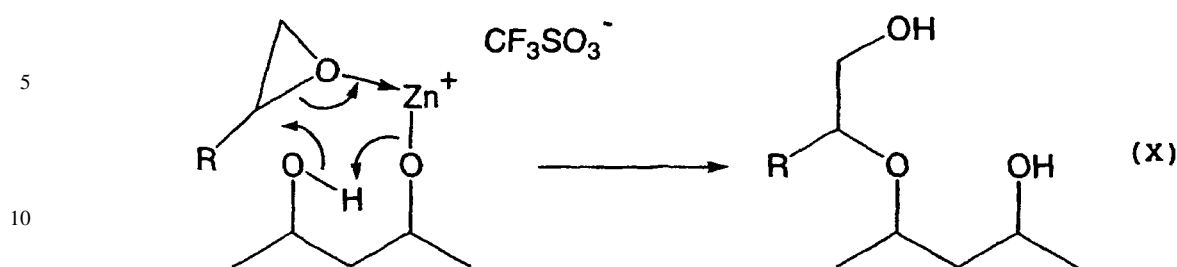
35 Las especies aniónicas del catalizador (D) que contiene un ión de un metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica no están particularmente limitadas, pero es conveniente que el catalizador contenga un anión monovalente cuyo ácido conjugado sea un ácido fuerte, tan fuerte como, o más fuerte que el ácido sulfúrico. Esto se debe a que un anión cuyo ácido conjugado es un ácido fuerte normalmente es difícil que reaccione con un compuesto epoxi monofuncional (B) debido a su baja nucleofilicidad, y el anión puede impedir la pérdida de actividad catalítica provocada por el consumo de especies aniónicas a través de una reacción nucleofílica. Además, esto se debe también a que cuando existe un anión como contraión, el catalizador (D) tiene una acidez de Lewis mejorada y, por tanto, su actividad catalítica mejora.

45 Ejemplos de aniones monovalentes cuyo ácido conjugado es un ácido fuerte, tan fuerte como o más fuerte que el ácido sulfúrico incluyen: iones sulfonato como ión metanosulfonato, ión etanosulfonato, ión trifluorometanosulfonato, ión bencenosulfonato e ión toluensulfonato; iones haluro como ión cloruro, ión bromuro e ión yoduro; ión perclorato; aniones con cuatro o más átomos de flúor tal como ión tetrafluoroborato (BF_4^-), ión hexafluorofosfato (PF_6^-), ión hexafluoroarseniato (AsF_6^-) e ión hexafluoroantimoniato; iones derivados de tetrafenilborato tal como ión tetraquis(pentafluorofenil)borato; e iones de derivados carborano como tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, ión bis(undecahidruro-7,8-dicarbaundecaborato)-cobalto (III), ión bis(undecahidruro-7,8-dicarbaundecaborato)-hierro (III).

50 Cuando se utiliza un catalizador (D) que incluye una especie aniónica tal como, por ejemplo, hexafluorofosfato o tetrafluoroborato de la especie aniónica mencionada anteriormente, la especie aniónica misma es termoestable y tiene una muy baja nucleofilicidad. Sin embargo, la especie aniónica puede reaccionar con un grupo hidroxilo en un EVOH para formar fluoruro de hidrógeno, lo que influye negativamente en la termoestabilidad de la resina. Además, los iones cobalto del derivado carborano o similares no reaccionan con EVOH y sus especies aniónicas mismas son termoestables. Sin embargo, son muy caros.

60 Es preferible un ión sulfonato como especie aniónica del catalizador (D) debido a que no reacciona con un EVOH, es termoestable como especie aniónica misma y también tiene un buen precio. Ejemplos de iones adecuados de ácido sulfónico incluyen: ión metanosulfonato, ión trifluorometanosulfonato, ión bencenosulfonato e ión toluensulfonato. El más apropiado es el ión trifluorometanosulfonato.

65 La siguiente fórmula (X) muestra un supuesto mecanismo de reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) cuando se utilizan un ión de zinc y un ión trifluorometanosulfonato como especie catiónica y especie aniónica, respectivamente, en el catalizador (D).



15 Brevemente, se supone que el átomo de oxígeno del grupo epoxi del compuesto epoxi monofuncional (B) se coordina con el ión zinc que se une al grupo hidroxilo del EVOH en forma de un alcóxido metálico y, a través de un estado de transición cíclico de 6 miembros, el anillo epoxi se abre. Debido a que el ácido conjugado de un ión trifluorometanosulfonato, que es el contraión de un ión zinc en el estado de transición, es un ácido fuerte, la acidez de Lewis del ión zinc aumenta y la actividad catalítica mejora. Por otra parte, debido a que el ión trifluorometanosulfonato mismo, que está presente como contraión, no reacciona nunca con un grupo hidroxilo del EVOH o con un grupo epoxi del compuesto epoxi monofuncional (B), es termoestable. Por tanto, la reacción de apertura de anillo continúa suavemente sin provocar ninguna reacción secundaria.

25 Tal como se ha descrito anteriormente, es preferible que el catalizador (D) utilizado en la presente invención contenga un anión monovalente cuyo ácido conjugado sea un ácido fuerte, tan fuerte como o más fuerte que el ácido sulfúrico, pero no es necesario que todas las especies aniónicas en el catalizador (D) sean las mismas especies aniónicas. Así, es conveniente que el catalizador (D) contenga también un anión cuyo ácido conjugado sea un ácido débil. Si el mecanismo de reacción representado por la fórmula (X) fuera real, cuando el EVOH reacciona con un catalizador (D) para formar un alcóxido metálico, uno de los aniones se libera como ácido conjugado en el sistema. Si se trata de un ácido fuerte, puede reaccionar con un compuesto epoxi monofuncional (B) y al mismo tiempo puede influir negativamente en la estabilidad de fusión del EVOH.

35 Ejemplos de aniones cuyo ión conjugado es un ácido débil incluyen aniones alquilo, arilo, alcóxido, ariloxi, carboxilato y acetilacetato y sus derivados. De ellos, se emplean adecuadamente alcóxido, carboxilato y acetilacetato y sus derivados.

40 Es conveniente que el número de moles de anión cuyo ácido conjugado es tan fuerte como o más fuerte que el ácido sulfúrico sea 0,2-1,5 veces el número de moles de iones metálicos en el catalizador (D). Cuando la relación molar mencionada anteriormente es inferior a 0,2 veces, la actividad catalítica puede resultar insuficiente. En particular, la relación molar no es inferior a 0,3 veces y especialmente no inferior a 0,4 veces. Por otra parte, cuando la relación molar mencionada anteriormente sobrepasa 1,5 veces, el EVOH puede coagularse. En particular, la relación molar es no superior a 1,2 veces. En concreto, la relación molar es 1 vez. Además, cuando el EVOH (A), que es una materia prima, contiene una sal de metal alcalino tal como acetato de sodio, el número de moles del anión cuyo ácido conjugado es tan fuerte como o más fuerte que el ácido sulfúrico puede aumentar debido a la cantidad que corresponde al anión neutralizado y ser consumido por la sal.

55 El método para preparar el catalizador (D) no está particularmente limitado, pero un ejemplo de un método preferente consiste en un método en el que un compuesto de un metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica se disuelve o dispersa en un disolvente y después se añade un ácido fuerte (por ejemplo ácido sulfónico) cuyo ácido conjugado es tan fuerte como o más fuerte que el ácido sulfúrico a la solución o suspensión resultante. Ejemplos de compuestos de metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica a utilizar como materia prima incluyen metal alquilo, metal arilo, alcóxido metálico, arilóxido metálico, carboxilato metálico y acetilacetato metálico. Cuando el ácido fuerte se añade a la solución o suspensión del compuesto de un metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica, preferentemente el ácido fuerte se añade poco a poco. La solución así obtenida que contiene el catalizador (D) se puede introducir directamente en una extrusora.

60 Como el disolvente en el que el compuesto de metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica se disuelve o dispersa, son preferibles los disolventes orgánicos, especialmente los disolventes etéreos. Esto es debido a que éstos difícilmente reaccionan, aún a una temperatura de extrusión, y, al mismo tiempo, tienen buena solubilidad para el compuesto de metal. Ejemplos de disolventes etéreos incluyen: dimetil éter, dietil éter, tetrahidrofurano, dioxano, 1,2-dimetoxietano, dietoxietano, dietilenglicol dimetil éter y trietilenglicol dimetil éter. Como disolvente a utilizar, se prefieren aquellos que son superiores en solubilidad para los compuestos de metal, que son de bajo punto de ebullición, y que se pueden eliminar casi totalmente por medio de una ventilación alimentada a una extrusora. Desde este punto de vista, son particularmente preferentes dietilenglicol dimetil éter, 1,2-dimetoxietano y tetrahidrofurano.

65 Además, en el método mencionado anteriormente para la preparación del catalizador (D), se puede utilizar un éster de un ácido fuerte (por ejemplo sulfonato) en lugar del ácido fuerte a añadir. El éster de ácido fuerte puede no provocar

reacción alguna con el compuesto de metal a temperatura ambiente, ya que generalmente tiene una reactividad inferior a la del ácido fuerte mismo. Sin embargo, cuando se introduce en una extrusora de alta temperatura que se mantiene aproximadamente a 200°C, se puede formar un catalizador (D) activo en la extrusora.

5 Como método para preparar el catalizador (D) se puede adoptar el método alternativo descrito más abajo. En primer lugar, se mezcla un compuesto soluble en agua de un metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica y un ácido fuerte (por ejemplo ácido sulfónico) cuyo ácido conjugado es tan fuerte como o más fuerte que el ácido sulfúrico en una solución acuosa para formar una solución acuosa del catalizador. En ese momento, la solución acuosa puede contener una cantidad apropiada de alcohol. El EVOH (A) que contiene el catalizador (D) se puede obtener
10 poniendo la solución acuosa del catalizador resultante en contacto con el EVOH (A) y después secar. Específicamente, un método preferente es aquel donde gránulos de EVOH (A), especialmente gránulos porosos, hidratados se sumergen en la solución acuosa del catalizador. En este caso, los gránulos secos así obtenidos se pueden introducir en una extrusora.

15 Cuando se utiliza un catalizador (D), es preferible fijar la temperatura en la extrusora a 180-250°C. En este caso, el catalizador (D) está presente durante la reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B). Por tanto, se puede dejar que la reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) continúe eficazmente, aún si se lleva a cabo el amasado por fusión a una temperatura relativamente baja. Cuando la temperatura sobrepasa los 250°C, el EVOH puede deteriorarse; en particular la temperatura no es superior a 240°C. Por otra parte, cuando
20 la temperatura es inferior a 180°C, la reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) puede no continuar suficientemente; en especial la temperatura no es inferior a 190°C.

El método para que el catalizador (D) esté presente cuando se somete a reacción el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) juntos no está particularmente limitado. Un método preferente consiste en un método donde
25 se prepara una solución del catalizador (D) y después se añade la solución a una extrusora. El método para preparar la solución del catalizador (D) es el mismo que el que se menciona anteriormente. De acuerdo con este método, se puede conseguir una productividad superior que la que se obtiene por medio del método alternativo descrito más adelante. Además, debido a que el catalizador (D) se puede suministrar en continuo, es posible estabilizar la calidad de los productos. La posición en la que se introduce la solución del catalizador (D) en la extrusora no está particularmente
30 limitada. Sin embargo, es preferible añadir la solución en una posición en la que el EVOH (A) se encuentra en un estado completamente fundido, ya que la solución se puede mezclar uniformemente. En particular, es conveniente añadir la solución en la posición o aproximadamente en la posición en la que se añade el compuesto epoxi monofuncional (B). Esto se debe a que, cuando el catalizador (D) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se añaden casi simultáneamente, la degradación del EVOH (A) que resulta de la influencia del catalizador (D), que es un ácido de Lewis, se puede
35 mantener al mínimo y se puede asegurar un tiempo de reacción suficiente. Por tanto, la forma más adecuada consiste en preparar de antemano un líquido mixto de una solución del catalizador (D) y el compuesto epoxi monofuncional (B), seguido de su adición en una sola posición a una extrusora.

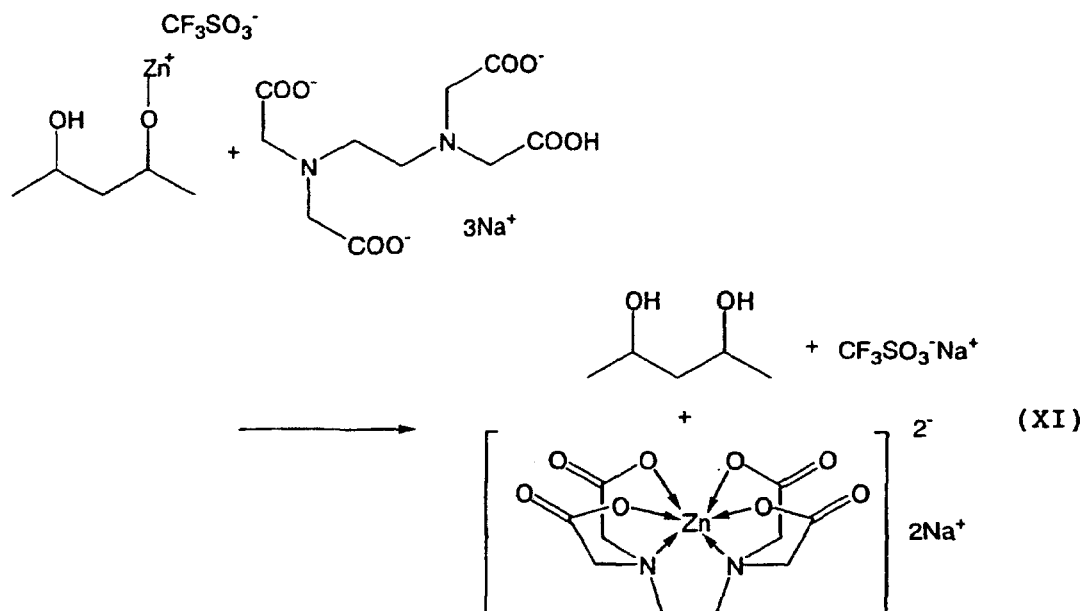
Un método alternativo para que el catalizador (D) esté presente durante el amasado por fusión puede ser aquel
40 donde los gránulos hidratados de EVOH (A) se sumergen en una solución del catalizador (D) y después se secan. Lo que se ha descrito anteriormente sobre el método alternativo para la preparación del catalizador (D) es también aplicable a este método. En este caso, los gránulos secos resultantes deben ser introducidos en la extrusora desde una tolva. Sin embargo, el problema es que se procesa un catalizador caro como líquido residual y esto puede causar un aumento del coste. Otro método alternativo consiste en un método que comprende la impregnación de los gránulos
45 secos con un catalizador en estado líquido o mezclar los gránulos secos con un catalizador en estado sólido y después, según se requiera, secado de los gránulos. Un problema con este método es que el incremento del número de pasos puede resultar en un aumento del coste. Además, no es forzosamente fácil mezclar el catalizador uniformemente. En cualquiera de los métodos alternativos anteriores, el EVOH (A) se puede deteriorar durante el amasado por fusión en condiciones en las que no se encuentra el compuesto epoxi monofuncional (B) y sólo está el catalizador (D), que es
50 un ácido de Lewis.

Tal como se ha descrito anteriormente, es conveniente amasar por fusión el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) juntos en presencia del catalizador (D) en una extrusora. Resulta más conveniente añadir un desactivador (E) del catalizador después del amasado por fusión y luego llevar a cabo un amasado por fusión adicional. Cuando
55 no se desactiva el catalizador (D), la termoestabilidad del EVOH modificado (C) a obtener puede ser escasa y pueden surgir algunos problemas en su uso, dependiendo de la aplicación.

El desactivador de catalizador (E) a utilizar puede ser cualquiera que sea capaz de reducir la actividad del catalizador (D) como ácido de Lewis y su tipo no está particularmente limitado. Se emplean adecuadamente sales de metales alcalinos. Para desactivar un catalizador (D) que contiene un anión monovalente cuyo ácido conjugado es un ácido fuerte tan fuerte como o más fuerte que el ácido sulfúrico es necesario utilizar una sal de metal alcalino que contenga un anión de ácido que sea más débil que el ácido conjugado del anión monovalente. Esto se debe a que, al hacerlo, el contraión del ión de metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica que constituye el catalizador (D) es
60 sustituido por un ión de un ácido más débil, lo que resulta en la reducción de la acidez de Lewis del catalizador (D). La especie catiónica de la sal de metal alcalino a utilizar para el desactivador del catalizador (E) no está particularmente limitada y ejemplos adecuados de la misma incluyen sales de sodio, sales de potasio y sales de litio. La especie aniónica tampoco está particularmente limitada y ejemplos apropiados de la misma incluyen carboxilatos, fosfatos y fosfonatos.

Cuando se utiliza una sal como acetato de sodio o hidrogenofosfato de dipotasio como desactivador del catalizador (E), la termoestabilidad mejora considerablemente, pero puede ser insuficiente, dependiendo de la aplicación. Es probable que se deba a que el ión del metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica siga teniendo alguna actividad como ácido de Lewis y, por tanto, pueda servir de catalizador con respecto a la descomposición y gelificación del EVOH modificado (C). Como método para superar además este problema, es conveniente añadir un agente quelante que se coordine fuertemente con el ión de metal que pertenece al Grupo 3-12 de la Tabla Periódica. Dicho agente quelante puede coordinarse fuertemente con el ión metálico y, como consecuencia, puede eliminar la acidez de Lewis del ión casi por completo, proporcionando un EVOH modificado (C) superior en termoestabilidad. Además, cuando el agente quelante es una sal de metal alcalino, puede neutralizar un ácido fuerte que es un ácido conjugado de un anión contenido en el catalizador (D) tal como se ha descrito anteriormente.

Ejemplos de agentes quelantes adecuados a utilizar como desactivadores de catalizador (E) incluyen: hidroxicarboxilatos, aminocarboxilatos y aminofosfonatos. Ejemplos específicos de hidroxicarboxilatos incluyen citrato disódico, tartrato disódico y malato disódico. Ejemplos de aminocarboxilatos incluyen nitrilotriacetato trisódico, etilendiaminatetraacetato trisódico, etilendiaminatetraacetato tripotásico, dietilentriaminapentaacetato trisódico, 1,2-ciclohexanodiaminatetraacetato trisódico, etilendiaminadiacetato monosódico, N-(hidroxiethyl)iminodiacetato monosódico. Ejemplos de aminofosfonatos incluyen nitrilotrismetilfosfonato hexasódico y etilendiaminatetra(metilenfosfonato) octasódico. Son particularmente adecuados los ácidos poliaminopolicarboxílicos y las sales de metal alcalino del ácido etilendiaminatetraacético son las más apropiadas en cuanto a rendimiento y coste. Un supuesto mecanismo de reacción en el caso de utilizar etilendiaminatetraacetato trisódico se muestra en la siguiente fórmula (XI).



La cantidad de desactivador de catalizador (E) que ha de añadirse no está particularmente limitada y se puede ajustar adecuadamente dependiendo del tipo de ión metálico contenido en el catalizador (D) y del número de sitios de coordinación del agente quelante. Es conveniente fijar la cantidad para que la relación (E/D) entre el número de moles del desactivador de catalizador (E) y el número de moles del ión metálico contenido en el catalizador (D) sea de 0,2-10. Cuando la relación (E/D) es inferior a 0,2, el catalizador (D) puede no estar desactivado suficientemente; la relación preferentemente es no inferior a 0,5, especialmente no inferior a 1. Por otra parte, cuando la relación (E/D) sobrepasa 10, el EVOH modificado (C) resultante puede colorearse y el coste de producción puede aumentar; preferentemente, la relación es no superior a 5, especialmente no superior a 3.

El método para introducir el desactivador de catalizador (E) en la extrusora no está particularmente limitado pero, con el fin de dispersarlo uniformemente, es preferible introducir el desactivador de catalizador (E) en forma de una solución del mismo en un EVOH modificado (C) en un estado fundido. Teniendo en cuenta la solubilidad del desactivador de catalizador (E), su influencia en el ambiente circundante, etc., es preferible añadirlo en forma de solución acuosa.

La posición en la que el desactivador de catalizador (E) se añade a la extrusora puede ser cualquier posición en la que el EVOH (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) hayan sido amasados por fusión en presencia del catalizador (D). Sin embargo, es preferible añadir el desactivador del catalizador (E) después del amasado por fusión del copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) y del compuesto epoxi monofuncional (B) en presencia del catalizador (D) y después eliminar el compuesto epoxi monofuncional (B) no reaccionado. Esto se debe a que, en caso de añadir el desactivador de catalizador (E) en forma de solución acuosa tal como se ha descrito anteriormente, la adición

ES 2 337 346 T3

del desactivador de catalizador (E) antes de la eliminación del compuesto epoxi monofuncional (B) no reaccionado resultará en la incorporación de agua en el compuesto epoxi monofuncional (B) que se elimina por ventilación o similar y se utiliza después de la recuperación, provocando que las operaciones de separación exijan mucho trabajo. Además, también es preferible eliminar el agua por venteo o similar después de la adición de la solución acuosa del desactivador de catalizador (E).

En el método de producción de la presente invención, un ejemplo de proceso de producción adecuado utilizando un desactivador de catalizador (E) es un proceso que comprende los pasos de:

- (1) fundir el EVOH (A);
- (2) añadir una mezcla de un compuesto epoxi monofuncional (B) y un catalizador (D);
- (3) eliminar el compuesto epoxi monofuncional (B) no reaccionado;
- (4) añadir una solución acuosa de un desactivador de catalizador (E); y
- (5) eliminar el agua a presión reducida.

Preferentemente el EVOH modificado (C) de la presente invención contiene 0,1-20 $\mu\text{mol/g}$ de un ión de metal que pertenece a cualquiera de los Grupos 3-12 de la Tabla Periódica. El ión metálico es un ión que puede estar incluido como residuo del catalizador que se forma cuando se utiliza un catalizador (D) en el método de producción mencionado más arriba. Los tipos de iones metálicos preferentes son los mismos que los mencionados en la descripción anteriormente realizada para el catalizador (D). El contenido en ión es preferentemente no inferior a 0,5 $\mu\text{mol/g}$ y especialmente no superior a 10 $\mu\text{mol/g}$.

Además, el EVOH modificado (C) de la presente invención contiene preferentemente un ión de ácido sulfónico. El ión de ácido sulfónico es un ión que puede estar incluido como residuo del catalizador que se forma cuando se utiliza un catalizador (D) en el método de producción mencionado anteriormente. Los tipos de iones de ácido sulfónico preferentes son los mismos que los que se describen en la descripción realizada anteriormente para el catalizador (D). El contenido en ión de ácido sulfónico es preferentemente de 0,1-20 $\mu\text{mol/g}$ y particularmente no inferior a 0,5 $\mu\text{mol/g}$ y, además, especialmente no superior a 10 $\mu\text{mol/g}$.

Además, el contenido en ión de metal alcalino en el EVOH modificado (C) es preferentemente 1-50 veces (en relación molar) el contenido en ión de ácido sulfónico. El ión de metal alcalino es un ión que puede estar incluido como residuo formado cuando se utiliza el desactivador de catalizador (E) en el método de producción mencionado anteriormente y puede estar aparecer debido a la derivación del EVOH (A) de partida. Si el contenido en ión de metal alcalino es inferior a 1 vez el contenido en ión de ácido sulfónico, la desactivación del catalizador (D) no ha sido realizada suficientemente y, en este caso, puede surgir algún problema en la termoestabilidad del EVOH modificado (C). Por tanto, el contenido en ión de metal alcalino es particularmente de al menos 2 veces. Por otra parte, si el contenido en ión de metal alcalino sobrepasa 50 veces el contenido en ión de ácido sulfónico, el EVOH modificado (C) puede colorearse. Por tanto, el contenido en ión de metal alcalino es preferentemente 30 veces como máximo.

Al EVOH modificado (C) de la presente invención se puede añadir al menos una sustancia, seleccionada de entre el grupo consistente en sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, ácidos carboxílicos y compuestos de ácido fosfórico, después de la formación del EVOH modificado (C) por medio de la reacción entre el EVOH (A) y el compuesto epoxi (B). En general, con el propósito de mejorar diversas propiedades del EVOH, por ejemplo, mejoras en la adhesividad y el control de la coloración, a menudo se añade al EVOH, según se necesite, al menos una sustancia seleccionada de entre el grupo consistente en sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, ácidos carboxílicos y compuestos de ácido fosfórico. Sin embargo, tal como se describe anteriormente, la adición de varios de los compuestos mencionados más arriba puede provocar coloración, reducción en la viscosidad y similares durante la reacción entre el EVOH (A) y los compuestos epoxi (B) en una extrusora. Por tanto, preferentemente se añade al menos una sustancia seleccionada de entre el grupo consistente en de sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, ácidos carboxílicos y compuestos de ácido fosfórico a un EVOH modificado (C) que resulta de una reacción entre un EVOH (A) y un compuesto epoxi (B) seguido de la eliminación del compuesto epoxi residual (B) mediante ventilación. Cuando se adopta este método de adición, el EVOH modificado (C) de la presente invención se obtiene sin que surjan problemas tales como coloración y reducción de la viscosidad.

Se pueden incorporar varios aditivos al EVOH modificado (C) de la presente invención según se necesite. Ejemplos de dichos aditivos incluyen antioxidantes, plastificantes, estabilizadores térmicos, absorbentes ultravioleta, agentes antiestáticos, lubricantes, colorantes, cargas u otro compuesto de alto peso molecular. Éstos se pueden combinar, salvo que se vea afectado el efecto de la presente invención. Los siguientes ejemplos son específicos de dichos aditivos.

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

ES 2 337 346 T3

Absorbentes UV: acrilato de etilen-2-ciano-3,3'-difenilo, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-t-butil-5'-metilfenil)5-cloroben-zotriazol, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, etc.

5 Plastificantes: ftalato de dimetilo, de dietilo, de dioctilo, cera, parafina líquida, fosfatos, etc.

Agentes antiestáticos: monoestearato de pentaeritrita, monopalmitato de sorbitano, poliolefinas sulfatadas, óxido de polietileno, carbowax, etc.

10 Lubricantes: etilen bisestearoamida, estearato de butilo, etc.

Colorantes: negro de carbón, ftalocianina, quinacridona, indolina, pigmentos azo, rojo óxido, etc.

15 Cargas: fibra de vidrio, asbesto, walastonita, silicato de calcio, etc.

Además, se pueden mezclar numerosos otros compuestos de alto peso molecular en una cantidad que no afecte el efecto de la presente invención.

20 Además, se puede añadir al EVOH modificado (C) de la presente invención un, dos o más tipos de compuestos de hidrotalcita, estabilizadores térmicos del tipo fenol impedido, estabilizadores térmicos de tipo amina impedida, sales metálicas de ácidos grasos superiores (por ejemplo estearato de calcio y estearato de magnesio) hasta un punto tal que el efecto de la presente invención no se vea afectado (a saber, un 0,01-1% en peso) con el fin de mejorar la estabilidad de fusión o similar.

25 Preferentemente el EVOH modificado (C) de la presente invención tiene una velocidad de transmisión de oxígeno a 20°C y un 65% RH no superior a 100 cc·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$. El límite superior de la velocidad de transmisión de oxígeno preferentemente no es superior a 50 cc·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$, en especial no es superior a 20 cc·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ y en particular no superior a 10 cc·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$. El EVOH modificado (C) de la presente invención se utiliza apropiadamente como material barrera y su uso como recipiente para envases de alimentos es particularmente adecuado, ya que es una resina que posee tal baja velocidad de transmisión de oxígeno.

30 Además, el EVOH modificado (C) de la presente invención tiene preferentemente una velocidad de transmisión de gas dióxido de carbono a 20°C y 65% RH no superior a 500 cc·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$. El límite superior de la velocidad de transmisión de gas dióxido de carbono preferentemente no es superior a 200 cc·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$, en especial no superior a 100 cc·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ y en particular no superior a 50 cc·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$. El EVOH modificado (C) de la presente invención se utiliza adecuadamente como material barrera y su uso es particularmente apropiado como recipiente para envases de bebidas carbonatadas debido a que se trata de una resina que posee tal baja velocidad de transmisión de gas dióxido de carbono.

40 El EVOH modificado (C) de la presente invención tiene preferentemente un módulo de Young en una medida elongación/resistencia a la tracción a 23°C y RH 50% no superior a 140 kgf/mm². El límite superior del módulo de Young del EVOH modificado (C) de la presente invención es preferentemente no superior a 120 kgf/mm² y especialmente no superior a 100 kgf/mm². Si se utiliza dicho EVOH modificado (C), artículos moldeados, tales como láminas y películas a obtener, se volverán flexibles y estos artículos se fabricarán fácilmente cuando se somete a estiramiento o termoformación. El módulo de Young es habitualmente no inferior a 1 kgf/mm². Se obtiene un EVOH modificado (C) con un módulo de Young no superior a 140 kgf/mm² haciendo que la cantidad de unidades estructurales (I) contenidas en el mismo sea de un 1-40% molar. El contenido en unidades estructurales (I) en el EVOH modificado (C) es preferentemente del 1-35% molar, particularmente del 2-30% molar y especialmente del 4-30% molar.

50 Preferentemente, el EVOH modificado (C) de la presente invención tiene, en una medida elongación/resistencia a la tracción a 23°C y 50% RH, una resistencia a la tracción en producción de 0,5-7,0 kgf/mm² y un alargamiento a la tracción en rotura no inferior al 150%, ya que los artículos moldeados con mismo, tales como láminas y películas, pueden mostrar buena conformabilidad cuando se someten a estiramiento o termoformación. El EVOH modificado (C) de la presente invención preferentemente tiene una resistencia a la tracción en producción de 1,0-6,5 kgf/mm² y un alargamiento a la tracción en rotura no inferior al 200%, y en particular tiene una resistencia a la tracción en producción de 1,5-6,0 kgf/mm² y un alargamiento a la tracción en rotura no inferior al 250%. El alargamiento a la tracción en la rotura es normalmente no superior al 1000%. Se obtiene un EVOH modificado (C) que tiene, en una medición del elongación/resistencia a la tracción a 23°C y 50% RH, una resistencia a la tracción en producción de 0,5-7,0 kgf/mm² y un alargamiento a la tracción en rotura no inferior al 150% haciendo que la cantidad de unidades estructurales (I) contenidas en el mismo sean del 1-40% molar. El contenido en unidades estructurales (I) en el EVOH modificado (C) es preferentemente del 1-35% molar, en especial del 2-30% molar y en particular del 4-30% molar.

65 El EVOH modificado (C) de la presente invención se moldea adecuadamente en varios artículos moldeados tales como películas, láminas, recipientes, tuberías, mangueras y fibras por moldeo en fusión. Estos artículos moldeados se pueden aplastar y volver a moldear con el propósito de reciclarlos. Además, las películas, láminas, fibras y similares se puede extraer de forma uniaxial o biaxial. Como método de moldeo por fusión, se dispone de los métodos de moldeo por extrusión, hilado por fusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado por inyección y similares. La

temperatura de fusión del EVOH modificado (C) puede variar dependiendo del punto de fusión o similar del mismo, pero es preferentemente de 120-270°C aproximadamente.

El EVOH modificado (C) de la presente invención se utiliza en forma de artículo extruido. El método para producir el artículo extruido no está particularmente limitado, pero ejemplos preferentes del mismo incluyen moldeo por fusión y extrusión de películas, moldeo por fusión y extrusión de láminas, moldeo por extrusión de tuberías, moldeo por extrusión de mangueras, moldeo por extrusión de perfiles, moldeo por soplado y extrusión y moldeo por extrusión e inflación. Los artículos moldeados por extrusión obtenidos por dichos métodos de moldeo se pueden someter a un procesamiento secundario, tal como estiramiento y termoformación uniaxial o biaxial.

Tal como se ha descrito más arriba, los EVOHs convencionales son superiores en sus propiedades de transparencia y barrera al gas, pero tienen el inconveniente de ser pobres en capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión. Por ello, a menudo el EVOH necesita ser laminado con otra resina o resinas cuando se utiliza el EVOH para una aplicación en la que se requiere resistencia al impacto, tal como una botella, y para una aplicación en la que la flexibilidad y la resistencia a la flexión son necesarias, tal como una película y un recipiente flexible para envasado. Sin embargo, el EVOH modificado (C) de la presente invención se puede emplear en forma de un artículo moldeado monocapa aún en una aplicación en la que se requiere resistencia al impacto y/o resistencia a la flexión, ya que muestra rendimientos superiores con respecto a las propiedades barrera, transparencia, capacidad de estiramiento, flexibilidad y resistencia a la flexión. Desde el punto de vista de dicha expansión de las aplicaciones, la presente invención es muy significativa.

Desde el punto de vista de la utilización eficaz del EVOH modificado (C) de la presente invención que es superior en sus propiedades barrera, resistencia al impacto, flexibilidad y resistencia a la flexión, son convenientes, como artículo moldeado monocapa del EVOH modificado (C), una película, un artículo moldeado por soplado por extrusión (adecuadamente, una botella, etc.), un recipiente flexible para envasado (adecuadamente, una tubería flexible, una bolsa flexible, etc.), una tubería, una manguera y un artículo en forma de perfil extruido.

Además, una película estirada es particularmente preferente como película mencionada anteriormente desde el punto de vista de que se puede utilizar la característica del EVOH modificado (C) de la presente invención en cuanto a su superior capacidad de estiramiento. Es especialmente preferente una película que se estira de forma uniaxial al menos dos veces o más. Además, preferentemente se utiliza la película estirada como película contraíble por calor.

Para mejorar las propiedades barrera y la capacidad de conservación de la forma a altas temperaturas y alta humedad, así como para mejorar la capacidad de contracción cuando se utiliza en una aplicación de película contraíble por calor o similar, el EVOH modificado (C) de la presente invención se puede proporcionar con una estructura reticulada hasta un punto en el que no se vea afectado el objeto de la presente invención. No existen limitaciones particulares en cuanto al método para formar la estructura reticulada y el método preferente consiste en irradiar con rayos de energía. Ejemplos de rayos de energía incluyen radiación de ionización, tal como con rayos ultravioleta, haz electrónico, rayos X, rayos- α y rayos- γ . Es preferente el haz electrónico.

Un ejemplo de método de irradiación con haz electrónico incluye un método en el que, después de un procesamiento primario mediante moldeo por extrusión, se introduce el artículo moldeado resultante en un aparato de irradiación por haz electrónico y después se irradia el artículo con el haz electrónico. La cantidad de haz electrónico aplicado no está particularmente limitada, pero se encuentra preferentemente en el rango de 1-40 Mrad. Si la cantidad de haz electrónico aplicado es inferior a 1 Mrad, será difícil continuar con la reticulación. Por otra parte, si la cantidad de haz electrónico aplicado sobrepasa los 40 Mrad, es fácil que continúe el deterioro del artículo moldeado. Resulta preferible que la cantidad de haz electrónico se sitúe en el rango de 2-30 Mrad.

Para un artículo moldeado que requiere ser sometido a una conformación secundaria, tal como un estiramiento y una termoformación, después del moldeo primario, preferentemente se lleva a cabo una irradiación por haz electrónico entre el moldeo primario y la conformación secundaria.

En el tratamiento de reticulación mencionado anteriormente, entre los haces electrónicos que se pueden utilizar, se emplean aquellos con una potencia de 150-10.000 KeV liberados de varios tipos de aceleradores de haz electrónico, como los de tipo Cockcroft-Watson, del tipo Van der Graaff, del tipo transformador de resonancia, del tipo transformador de núcleo aislado, acelerador lineal, del tipo Dinamitrón y ciclotrón de alta frecuencia, pero el haz electrónico utilizado no se limita a los mismos.

Además, es conveniente utilizar un EVOH modificado (C) que contenga un agente auxiliar de la reticulación cuando se lleva a cabo el tratamiento de reticulación mencionado anteriormente. Ejemplos preferentes de agentes auxiliares de la reticulación incluyen compuestos alilo y compuestos (met)acrílicos que poseen al menos dos grupos funcionales como compuestos multifuncionales alilo y compuestos multifuncionales (met)acrílicos. Ejemplos específicos incluyen cianurato de triarilo (TAC), isocianurato de triarilo (TAIC), tetrametacrilato de pentaeritritol (PETMA), glutaraldehído (GA), dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), maleato de dialilo (DAM), maleato de dipropagilo (DPM), monoalilcianurato de dipropagilo (DPMAC), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTAT), diacrilato de tetraetilenglicol (TEGDA), diacrilato de 1,6-hexaglicol, tetraacrilato de tetrametilolmetano, succinato de dipropagilo, fumarato de dialilo y ftalato de dialilo. Entre los mismos, son particularmente convenientes el cianato de triarilo y el isocianato de triarilo.

El EVOH modificado (C) de la presente invención se presenta para su uso práctico como artículo moldeado en una sola capa tal como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, también es conveniente utilizarlo en forma de una estructura multicapa en la que se laminan el EVOH modificado (C) y una resina distinta del EVOH modificado (C). Si el EVOH modificado (C) de la presente invención, que se emplea a menudo como material barrera, se denomina Barrera, la resina adhesiva se denomina Ad, la resina distinta de dicho material barrera se denomina R y la capa de recuperación de residuos se denomina Reg, la constitución en capas de la estructura multicapa puede ser, sin limitarse a las mismas, Barrera/R, R/Barrera/R, Barrera/Ad/R, Reg/Barrera/R, R/Ad/Barrera/Ad/R y R/Reg/Ad/Barrera/Ad/Reg/R. Además, cuando las resinas distintas del EVOH modificado (C) están dispuestas en ambos lados de una capa de EVOH modificado (C), las resinas pueden ser del mismo tipo o alternativamente de distintos tipos. Además, se puede mezclar una resina recuperada en la resina distinta del EVOH modificado (C). En las estructuras multicapa, cada capa puede ser de una sola capa, o, según el caso, de capas múltiples.

El método para producir la estructura multicapa tal como se menciona más arriba no está específicamente definido. Por ejemplo, se puede emplear un método de extrusión por fusión, sobre un molde (por ejemplo película u hoja) del EVOH modificado (C), de cualquier otra resina; un método de extrusión por fusión del EVOH modificado (C) sobre un sustrato de resina o similar, un método de coextrusión del EVOH modificado (C) junto con cualquier otra resina; un método de laminación de un molde obtenido a partir del EVOH modificado (C) de la presente invención y una película u hoja de otro sustrato a través de un adhesivo conocido, por ejemplo, de compuestos organotitanio, compuestos isocianato y compuestos poliéster intercaldados. Entre ellos, es preferente el método de coextrusión del EVOH modificado (C) junto con cualquier otra resina.

Como resina a ser laminada con el EVOH modificado (C), preferente se selecciona al menos una de entre el grupo consistente en poliolefinas, poliamidas, poliésteres, poliestireno, cloruro de polivinilideno, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo, poliuretano termoplástico y policarbonato. Entre ellos, se utilizan preferentemente poliolefina, poliamida, poliestireno, poliéster y poliuretano termoplástico.

La poliolefina que se utiliza en la presente invención no está específicamente definida y puede ser, por ejemplo, un homopolímero o un copolímero de una olefina tal como polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de media densidad, polietileno de alta densidad, copolímero etileno-acetato de vinilo, copolímero etileno-propileno, polipropileno, copolímero propileno- α -olefina (teniendo la α -olefina de 4-20 átomos de carbono), polibuteno, polipenteno. Ejemplos de componentes de copolimerización distintos de estas α -olefinas incluyen diolefinas, compuestos vinílicos tales como N-vinilcarbazol, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, acrilonitrilo y vinil éter; ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido fumárico y ácido itacónico, sus ésteres y anhídridos; así como aquellos componentes que resultan de la adición de un grupo hidroxilo o epoxi a los componentes mencionados anteriormente. Por ejemplo, se pueden utilizar diversos copolímeros tales como copolímeros de un monómero injertable y resinas de poliolefinas e ionómeros, que son los productos de reacción de los copolímeros de α -olefina/ácido carboxílico α,β -insaturado con compuestos metálicos iónicos. Como poliolefinas se pueden emplear también polietileno clorado, polipropileno clorado y similares. Estas resinas de poliolefinas se pueden utilizar solas o en combinación de dos o más. Entre los ejemplos mostrados anteriormente, se utilizan de forma particularmente preferente polipropileno, polietileno, copolímero etileno-propileno y copolímero etileno-acetato de vinilo.

Ejemplos de poliamidas para su utilización en la presente invención incluyen policapramida (nylon-6), ácido poli- ω -aminoheptanoico (nylon-7), ácido poli- ω -aminononanoico (nylon-9), poliundecamida (nylon-11), polilauril-lactama (nylon-12), polietilenadipamida (nylon-2,6), politetrametilenadipamida (nylon-4,6), polihexametilenadipamida (nylon-6,6), polihexametilenesebacamida (nylon-6,10), polihexametilendodecamida (nylon-6,12), polioctametilenadipamida (nylon-8,6), polidodecametilenadipamida (nylon-10,6), polidodecametilenesebacamida (nylon-12,10) o copolímero caprolactama/lauril lactama (nylon-6/12), copolímero caprolactama/ácido ω -aminononanoico (nylon-6/9), copolímero caprolactama/hexametilenadipamida (nylon-6/6,6), copolímero lauril lactama/hexametilenadipamida (nylon-12/6,6), copolímero hexametilenadipamida/hexametilenesebacamida (nylon-6,6/6,10), copolímero etilenadipamida/hexametilenadipamida (nylon-2,6/6,6), copolímero caprolactama/hexametilenadipamida/hexametilenesebacamida (nylon-6/6, 6/6,10), polihexametilenisofalamida, copolímero polihexametilentereftalamida y hexametilenisofalamida/tereftalamida. Estas poliamidas se pueden utilizar solas o alternativamente se pueden emplear en combinación de dos o más.

Entre estas poliamidas son preferentes aquellas poliamidas que contienen un componente caproamida, por ejemplo nylon-6, nylon-6, 12, nylon-6/12, nylon-6/6,6.

El poliéster para su uso en la presente invención no está específicamente definido. Ejemplos adecuados del mismo incluyen poli(etilen tereftalato) poli(butilen tereftalato), poli(etilen tereftalato/isoftalato) y poli(etilenglicol/ciclohexano-dimetanol/tereftalato). Entre ellos es particularmente preferente el poli(etilen tereftalato). Además, como poliéster se pueden emplear también poliésteres que contienen como componente de copolimerización dioles, tales como etilenglicol, butilenglicol, ciclohexanodimetanol, neopentilglicol y pentanodiol, así como ácidos dicarboxílicos tales como ácido isoftálico, ácido benzofenona-dicarboxílico, ácido difenilsulfonadicarboxílico, ácido difenilmetanodicarboxílico, propilen-bis(ác. fenilcarboxílico), ácido dicarboxílico de óxido de difenilo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido dietilsuccínico.

ES 2 337 346 T3

Además, es preferible también utilizar un elastómero como resina a laminar con el EVOH modificado (C) de la presente invención. El elastómero para su uso en la presente invención no está definido específicamente. Ejemplos adecuados del mismo incluyen los elastómeros basados en poliuretano, en poliestireno, en poliamida, elastómeros de poliéster, elastómeros basados en poliolefinas, copolímeros que comprenden elastómeros de compuestos vinílicos aromáticos con compuestos de dienos conjugados.

El elastómero basado en poliuretano para su uso en la presente invención puede ser típicamente, pero no se limita a, aquellos compuestos de dos o tres constituyentes tales como un diol de alto peso molecular y un diol de bajo peso molecular y/o un diisocianato orgánico. Ejemplos específicos de cada componente son los siguientes.

El diol de alto peso molecular es un diol de alto peso molecular que resulta de la policondensación, polimerización por adición (por ejemplo, polimerización por apertura de anillo) o por poliadición, cuyos ejemplos típicos incluyen poliésterdioles, poliéterdioles, policarbonatodioles o sus co-condensados (por ejemplo de poliésterdiol y poliéterdiol). Éstos se pueden utilizar solos o alternativamente se pueden emplear en combinación de dos o más.

Como poliésterdioles se pueden utilizar aquellos obtenidos a partir de un diol alifático, tal como etilenglicol, propilenglicol y 1,5-pentanodiol o una mezcla de los mismos, y ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos tales como ácido glutárico, ácido adípico y ácido tereftálico o una mezcla de los mismos. Alternativamente, se puede utilizar adecuadamente un polilactonadiol tal como policaprolactonaglicol, polipropiolactonaglicol y polivalerolactonaglicol.

Como poliéterdioles se pueden utilizar adecuadamente polialquilen éter dioles tal como polietilenglicol éter, politetrametilenglicol éter y polihexametilenglicol éter.

Además, como policarbonatodiol se puede utilizar adecuadamente un policarbonatodiol que resulta de la polimerización por condensación, mediante la aplicación de carbonato de difenilo o fosgeno, de un diol alifático de 2-12 átomos de carbono tal como 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y 1,10-decanodiol o una mezcla de los mismos.

Es conveniente que el peso molecular medio del diol de alto peso molecular se encuentre en el rango de 500-3.000, preferentemente en el rango de 500-2.500. Cuando el peso molecular medio es demasiado pequeño, la compatibilidad con un diisocianato orgánico será demasiado buena y la elasticidad del poliuretano resultante será escasa. Por otra parte, si el peso molecular medio es demasiado grande, la compatibilidad con un diisocianato orgánico será mala y la mezcla en un proceso de polimerización no tendrá éxito, produciendo bloques de tipo gel o no pudiendo formar un poliuretano estable.

Ejemplos de la segunda materia prima, el diol de bajo peso molecular, incluyen dioles de bajo peso molecular con un peso molecular inferior a 500, por ejemplo dioles alifáticos, alicíclicos o aromáticos tal como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metilpentanoglicol, 1,6-hexanodiol y 1,4-bis(hidroxitil)benceno. Éstos se pueden utilizar solos o alternativamente se pueden utilizar en combinación de dos o más.

Ejemplos de diisocianatos orgánicos incluyen diisocianatos aromáticos, alicíclicos o alifáticos tales como diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de tolueno, 1,3- ó 1,4-bis(isocianatometil)benceno, 1,3- ó 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano y diisocianato de isoforona. Estos diisocianatos orgánicos se pueden utilizar solos o alternativamente se pueden utilizar en combinación de dos o más.

El contenido en nitrógeno del elastómero basado en poliuretano para su uso en la presente invención se determina mediante la selección adecuada de las proporciones del diol de alto peso molecular y del diisocianato orgánico de bajo peso molecular. Sin embargo, en la práctica, se encuentra preferentemente en el rango del 1-7%. Además, cuando se utiliza un poliuretano termoplástico, se puede emplear, según se necesite, un catalizador apropiado que favorezca la reacción entre el diisocianato orgánico y el diol. Adicionalmente, se pueden añadir para cada propósito diversos aditivos, tales como agentes colorantes, cargas inhibidoras de la oxidación y absorbentes UV o lubricantes.

El elastómero basado en poliolefinas para su uso en la presente invención puede ser adecuadamente, pero sin limitarse específicamente al mismo, el elastómero copolímero de etileno-propileno (EPR). El copolímero de etileno-propileno puede ser, sin limitarse específicamente a ello, copolímeros aleatorios y copolímeros de bloque de etileno y propileno. En cuanto al contenido de cada constituyente, para que el copolímero tenga suficiente flexibilidad es preferible que esté presente un constituyente en una cantidad de al menos el 10% en peso o más, especialmente un 20% en peso o más.

El elastómero que comprende un copolímero de un compuesto vinílico aromático y un compuesto de dieno conjugado para su uso en la presente invención no está específicamente limitado. Ejemplos de dicho compuesto vinil aromático incluyen estirenos tales como estireno, α -metilestireno, 2-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-t-butilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-(fenilbutil)estireno, 2,4,6-trimetilestireno, monofluoroestireno, difluoroestireno, monocloroestireno, dicloroestireno, metoxiestireno y t-butoxiestireno; compuestos aromáticos que contienen un grupo vinilo tal como 1-vinilnaftaleno y 2-vinilnaftaleno; compuestos aromáticos que contienen un grupo vinileno tal como indeno y acenaftileno. La unidad monomérica de vinilo aromático puede ser de un tipo o puede ser de dos o más tipos. Sin embargo, preferentemente es una unidad derivada de estireno.

Además, un compuesto de dieno conjugado utilizado para el copolímero que comprende el compuesto vinilo aromático y el compuesto de dieno conjugado no está particularmente limitado. Ejemplos de compuesto de dieno conjugado incluyen butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, pentadieno y hexadieno. El compuesto de dieno conjugado puede estar parcial o completamente hidrogenado. Ejemplos de copolímeros parcialmente hidrogenados de un compuesto vinilo aromático y un compuesto de dieno conjugado incluyen los productos de hidrogenación de copolímeros tribloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), copolímeros tribloque de estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS) y copolímeros de estireno-dieno conjugado.

Entre los elastómeros mostrados anteriormente como ejemplos, preferentemente se emplea un elastómero basado en poliuretano, debido a que es superior en cuanto a la adhesividad intercapa entre una capa de EVOH modificado (C) y una capa de elastómero.

Tal como se ha descrito anteriormente, la estructura multicapa que contiene una capa que comprende el EVOH modificado (C) de la presente invención se produce adecuadamente mediante coextrusión del EVOH modificado (C) y otra resina. Dependiendo del tipo de resina que se lamina con el EVOH modificado (C), el EVOH modificado (C) y la otra resina se pueden laminar por medio de una resina adhesiva. La resina adhesiva utilizada en esta ocasión es preferentemente una resina adhesiva que comprende una poliolefina modificada con ácido carboxílico. Aquí, la poliolefina modificada con ácido carboxílico es un polímero olefínico modificado que tiene grupos carboxilo, preparada mediante unión química de un ácido etilencarboxílico insaturado o su anhídrido a un polímero olefínico, por ejemplo mediante una reacción de adición o de injerto. El polímero olefínico incluye aquí poliolefinas tales como polietilenos (producidos en un proceso a baja presión, media presión o alta presión), polietilenos lineales de baja densidad, polipropilenos y polibutenos; copolímeros de olefinas con comonomeros capaces de copolimerizarse con las olefinas (por ejemplo vinil ésteres y carboxilatos insaturados), tal como copolímeros de etileno-acetato de vinilo y copolímeros de etileno-acrilato de etilo. Entre ellos, son preferentes los polietilenos lineales de baja densidad, copolímeros de etileno-acetato de vinilo (que tienen un contenido en acetato de vinilo del 5 al 50% en peso) y copolímeros de etileno-acrilato de etilo (que tienen un contenido en acrilato de etilo del 8 al 35% en peso); y en especial los polietilenos lineales de baja densidad, así como los copolímeros de etileno-acetato de vinilo. El ácido etilencarboxílico insaturado y su anhídrido incluyen ácidos monocarboxílicos etilénicos insaturados y sus ésteres, ácidos dicarboxílicos etilénicos insaturados y sus mono- o di-ésteres y anhídridos. Entre ellos, son preferentes los anhídridos de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados. Concretamente, incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, maleato de monometilo, maleato de monoetilo, maleato de dietilo y fumarato de monometilo. Es particularmente preferente el anhídrido maleico.

La cantidad de ácido carboxílico etilénico insaturado o su anhídrido a añadir o injertar en el polímero olefínico (es decir el grado de modificación) se encuentra entre el 0,0001 y el 15% en peso del polímero olefínico, preferentemente entre el 0,001 y el 10% en peso. La reacción de adición o la reacción injerto del ácido carboxílico etilénico insaturado o su anhídrido al polímero olefínico se lleva a cabo, por ejemplo, mediante polimerización radical en un disolvente (por ejemplo xileno) en presencia de un catalizador (por ejemplo peróxido). La velocidad de flujo de fusión (MFR) de la poliolefina modificada con ácido carboxílico así preparada, cuando se mide a 190°C y bajo una carga de 2.160 g, preferentemente es de 0,2-30 g/10 min, en especial de 0,5-10 g/10 min. Estas resinas adhesivas se pueden utilizar solas o alternativamente en combinación de dos o más.

Cuando el EVOH modificado (C) de la presente invención se moldea por coextrusión con otra resina, se presentan las ventajas descritas más adelante en comparación con un EVOH normal. Una de las ventajas de debe a que el EVOH modificado (C) de la presente invención tiene propiedades barrera, de transparencia, estirabilidad, flexibilidad y resistencia a la flexión superiores, también es posible otorgar dichas propiedades físicas superiores a los artículos multicapa moldeados que contienen una capa que comprende el EVOH modificado (C).

Otra ventaja se deriva del hecho de que el EVOH modificado (C) de la presente invención tiene un punto de fusión inferior comparado con los EVOHs normales. El punto de fusión del EVOH modificado (C) varía según el contenido de la unidad estructural (I) mencionada anteriormente, pero el punto de fusión del EVOH modificado (C) que tiene la unidad estructural (I) mencionada más arriba es inferior al de los EVOHs normales no modificados.

El EVOH se utiliza a menudo en forma de un laminado con poliolefina. Con frecuencia, dicho laminado se produce mediante moldeo por coextrusión. Sin embargo, debido a que un EVOH con un contenido en etileno del 5-50% molar es generalmente una resina que tiene un punto de fusión superior al de uno con poliolefina y similares, solía ser necesario, en caso de que el EVOH y la poliolefina se moldeasen por fusión mediante coextrusión, que se llevara a cabo el moldeo a una temperatura superior a la del punto de fusión del EVOH. En otras palabras, en cuanto a la temperatura de moldeo de la poliolefina, el moldeo por coextrusión de la misma solía llevarse a cabo a una temperatura de moldeo que no siempre era la óptima.

Sin embargo, el uso del EVOH modificado (C) de la presente invención ha hecho posible llevar a cabo el moldeo por coextrusión a una temperatura de moldeo cercana a la temperatura de moldeo óptima de la poliolefina. Debido a que el rango de temperaturas de moldeo empleadas en el moldeo por coextrusión se amplía, resulta más fácil ajustar la viscosidad para que coincida con la de una poliolefina y un EVOH modificado (C) y resulta posible obtener artículos moldeados por coextrusión en condiciones de operación más favorables. Desde estos puntos de vista, la presente invención es de gran importancia.

ES 2 337 346 T3

Además, una de las características del EVOH (C) de la presente invención es la siguiente. Cuando se obtiene una estructura multicapa mediante moldeo por coextrusión, generalmente es conveniente que las resinas a laminar conjuntamente no difieran mucho en cuanto a la viscosidad de fusión. Por otra parte, una de las aplicaciones adecuadas del EVOH es un recipiente de combustible moldeado por soplado y coextrusión. Sin embargo, dicho recipiente de combustible contiene normalmente un EVOH como capa central y polietileno de alta densidad como capas internas y externas. Además, como polietileno de alta densidad, es conveniente utilizar un polietileno de alta densidad que tenga una MFR de 0,01-0,5 g/10 min, (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) y es más conveniente todavía utilizar un polietileno de alta densidad con una MFR de 0,01-0,1 g/10 min, desde el punto de vista de la rigidez, la resistencia al impacto, la moldeabilidad, la resistencia al estiramiento, la resistencia a la gasolina, etc. Por tanto, el EVOH a ser laminado con dicho polietileno de alta densidad es preferentemente uno que tiene una viscosidad de fusión que no se aleja mucho de la del polietileno de alta densidad a la temperatura de moldeo a la que se lleva a cabo el moldeo por coextrusión.

El método para producir dicho EVOH con una baja viscosidad de fusión puede ser un método para producir un EVOH con un alto grado de polimerización. Sin embargo, la producción de un EVOH con un alto grado de polimerización no es siempre fácil y a veces no se puede obtener un rendimiento suficiente. Sin embargo, como resulta claro a partir de los Ejemplos descritos más adelante, un EVOH modificado (C) obtenido mediante la reacción de un EVOH (A) y un compuesto epoxi monofuncional (B) sin utilizar ningún catalizador (D) tiene una MFR más baja que la del EVOH (A) antes de la modificación. Además, un EVOH modificado (C) que contiene una unidad estructural (I) tiene un punto de fusión inferior al de un EVOH normal no modificado. Por tanto, es posible disminuir la temperatura del EVOH en el momento de la coextrusión y reducir también la MFR durante el moldeo. Cuando se utiliza un material barrera que comprende dicho EVOH modificado (C), es posible llevar a cabo un moldeo por coextrusión multicapa en condiciones de producción especialmente ventajosas, aún cuando se moldea por coextrusión con un polietileno de baja viscosidad de fusión tal como el que se utiliza para las capas interna y externa de un recipiente de combustible.

Tal como se describe anteriormente, el uso de un catalizador (D) puede reducir la diferencia en la MFR entre un EVOH (A) de partida y un EVOH modificado (C) resultante. En otras palabras, es posible también ajustar el valor de la MFR de un EVOH modificado (C) a obtener dependiendo de si se utiliza o no un catalizador (D) y, por tanto, el EVOH modificado (C) se puede emplear en una gran variedad de aplicaciones. Desde estos puntos de vista, la invención es de gran importancia.

El método para coextruir el EVOH modificado (C) de la presente invención y otra resina no está específicamente limitado. Ejemplos de métodos adecuados incluyen el método de tuberías múltiples, método de alimentación por bloques y el método de matriz multi-ranura. Con estos métodos de moldeo se producen películas multicapa, hojas multicapa, tuberías multicapa, mangueras multicapa, artículos en forma de perfil extruido multicapa y similares. Además, el método de moldeo por coextrusión e inflación, el método de moldeo por coextrusión y soplado y similares pueden proporcionar una película multicapa y una botella multicapa.

Las estructuras multicapas coextruídas así obtenidas se pueden fabricar en varios moldeos (por ejemplo, películas, hojas, tuberías o botellas), incluyendo:

- (1) Películas u hojas co-estiradas multicapa, que se producen mediante el estiramiento uniaxial o biaxial de estructuras multicapa (por ejemplo hojas o películas), o mediante su estiramiento biaxial y después su fijación térmica.
- (2) Películas u hojas laminadas multicapa, que se producen mediante la laminación de estructuras multicapa (por ejemplo hojas o películas).
- (3) Recipientes multicapa en forma de copa o bandeja, que se producen mediante la formación al vacío, formación a presión, formación al vacío/a presión o formación isotérmica de estructuras multicapa (por ejemplo hojas o películas).
- (4) Botellas o recipientes en forma de copa multicapa, que se producen por moldeo por soplado y estiramiento de estructuras multicapa (por ejemplo tuberías).

El método para fabricar las estructuras multicapa no se limita a lo anterior, y se puede emplear cualquier otro método de fabricación conocido.

Debido a que el EVOH modificado (C) de la presente invención es superior en sus propiedades barrera, transparencia, estirabilidad, flexibilidad y resistencia a la flexión, se puede emplear para varias aplicaciones una estructura multicapa que contiene una capa comprendiendo el EVOH modificado (C) de la presente invención. Por ejemplo, se emplea convenientemente para una película flexible, un material flexible para envases, un recipiente termoformado, un artículo moldeado por soplado (por ejemplo un recipiente moldeado por soplado y coextrusión multicapa y un recipiente moldeado por soplado y coinyección multicapa), una película termo-contráctil (por ejemplo una película para envasado superficial), una manguera o un globo. En especial, ejemplos preferentes de aplicaciones en las que el efecto de la resistencia a la flexión se puede mostrar de forma suficiente incluyen un material para envasado flexible (por ejemplo una bolsa flexible y una tubería), así como una película flexible.

Además, el EVOH modificado (C) de la presente invención y la estructura multicapa que contiene una capa que comprende el EVOH modificado (C) se emplean preferentemente como papel pintado o cartón de decoración. Debido a que el EVOH tiene una propiedad antilaminado superior y propiedades barrera superiores a los plastificantes, se emplea adecuadamente, como papel pintado, una estructura multicapa que contiene una capa de EVOH. Sin embargo, a menudo se manipula el papel pintado en forma de rollo durante su transporte o su almacenamiento. Cuando se repite el transporte muchas veces, el aumento en la frecuencia de flexión del papel pintado puede empobrecer su aspecto debido a la formación de arrugas en la capa de EVOH o, cuando las arrugas son importantes, puede provocar blanqueo. Sin embargo, el EVOH modificado (C) de la presente invención es muy apropiado para estas aplicaciones, debido a que tiene una flexibilidad y resistencia a la flexión superiores, al mismo tiempo que mantiene una propiedad barrera superior con respecto a un plastificante.

Además, también es preferible que una película flexible que comprende el EVOH modificado (C) de la presente invención sea laminada con cuero artificial o similar para ser empleada como sobrecubierta, debido a que la película flexible es superior en sus propiedades antilaminado, flexibilidad y resistencia a la flexión, tal como se ha descrito anteriormente. También es preferible utilizarla como tapas para un libro, cuaderno o similar, etc.

Además, cuando el EVOH modificado (C) de la presente invención se utiliza en forma de una tubería multicapa que incluye una capa comprendiendo el EVOH modificado (C) anterior, se puede obtener una tubería multicapa superior en cuanto a su resistencia a la fisura. En una realización preferente, la tubería multicapa es una tubería multicapa que comprende un laminado con una capa central de EVOH modificado (C) y capas internas y externas de una poliolefina. Es particularmente preferente que la tubería multicapa se emplee como tubería para combustible o para la circulación del agua caliente. Se dispone de la tubería para combustible como tubería para combustible para coches y la llamada línea de combustible para transportar combustible desde los campos de petróleo. Estas tuberías multicapa se utilizan normalmente al mismo tiempo que se unen mediante conectores. Cuando se unen las tuberías multicapa por medio de conectores, en muchos casos las tuberías primero se dilatan lentamente mediante dilatación del diámetro en sus extremos mediante un tope de dilatación especial.

En dicho proceso, la tubería multicapa convencional que contiene un EVOH normal como capa central solía sufrir fisuras en el EVOH en la parte en la que el diámetro de la tubería multicapa se dilata. En particular, durante la tarea realizada en un entorno donde la temperatura exterior es muy baja, por ejemplo en una zona donde se colocan tuberías de calefacción en el suelo, a veces se crean grandes fisuras en la capa de EVOH. Las fisuras pueden reducir la propiedad barrera al oxígeno en las partes conectadas de las tuberías multicapa. Sin embargo, como el EVOH modificado (C) de la presente invención es superior en flexibilidad, es posible inhibir eficazmente la formación de fisuras en una capa de EVOH modificado (C) incluso durante dicha etapa de conexión de las tuberías.

Por otra parte, la tubería multicapa se utiliza también adecuadamente como tubería para combustible. En este caso, la tubería para combustible se emplea de forma muy apropiada como tubería para combustible de coches. Se utiliza como tubería para combustible suministrando combustible desde un tanque a un motor. En dicha realización, se forman fácilmente fisuras en la capa barrera debido a la carga provocada por la vibración del motor o a la vibración que tiene lugar durante el funcionamiento del coche que se producen continuamente en la tubería para combustible. Sin embargo, como el EVOH modificado (C) de la presente invención es superior en flexibilidad, es posible inhibir eficazmente la formación de fisuras en una capa de EVOH modificado (C) incluso cuando se utiliza la tubería como tubería para combustible.

Desde los puntos de vista descritos anteriormente, resulta muy ventajoso emplear una estructura multicapa que incluya una capa del EVOH modificado (C) de la presente invención en forma de una tubería multicapa. En particular, preferentemente se utiliza una tubería multicapa como tubería para combustible o para la circulación de agua caliente.

Además, también es preferente utilizar la estructura multicapa que incluye una capa del EVOH modificado (C) de la presente invención como manguera multicapa. Como una manguera es más blanda que una tubería, la manguera multicapa puede disfrutar de la gran ventaja derivada del uso del EVOH modificado (C) de la presente invención, que es superior en flexibilidad. En particular, la manguera multicapa se emplea adecuadamente como manguera para combustible.

Además, cuando la estructura multicapa que incluye una capa de EVOH modificado (C) de la presente invención se utiliza como artículo moldeado por soplado multicapa, se puede obtener un artículo moldeado por soplado multicapa superior en su resistencia al impacto. Como artículo moldeado por soplado, es preferente un recipiente moldeado por soplado y coextrusión multicapa. Como recipiente moldeado por soplado multicapa, se prefiere aquel que contenga un EVOH modificado (C) como capa intermedia y una poliolefina como capas interna y externa. En particular, preferentemente se utiliza polietileno o polipropileno como poliolefina.

Además, el recipiente moldeado por soplado multicapa se utiliza adecuadamente como tanque de combustible para coches o para motocicletas. Cuando el recipiente moldeado por soplado y coextrusión multicapa se utiliza como recipiente de combustible, preferentemente se emplea como poliolefina un polietileno de alta densidad. El polietileno de alta densidad se puede emplear normalmente después de haber sido seleccionado apropiadamente a partir de productos comerciales disponibles. En particular, desde los puntos de vista de rigidez, resistencia al impacto, moldeabilidad, resistencia al estiramiento, resistencia a la gasolina, etc., la densidad del polietileno de alta densidad es preferentemente de 0,95-0,98 g/cm³ y especialmente de 0,96-0,98 g/cm³. La velocidad del flujo de fusión (MFR) del polietileno de

ES 2 337 346 T3

alta densidad utilizado para las capas interna y externa del recipiente de combustible multicapa es preferentemente de 0,01-0,5 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g), y en especial de 0,01-0,1 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g).

- 5 Otra realización preferente de recipiente moldeado por soplado multicapa que utiliza el EVOH modificado (C) de la presente invención es un recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección.

10 Los recipientes de poliéster termoplástico (PES) producidos mediante moldeo por soplado y estiramiento poseen numerosas propiedades excelentes que incluyen alta transparencia, buenas características mecánicas y buenas propiedades barrera al sabor y son higiénicos y seguros, ya que liberan pocos monómeros residuales y otros aditivos nocivos. Por tanto, tienen muchas aplicaciones en varios campos. Sin embargo, como sus propiedades barrera al gas no son siempre satisfactorias, las bebidas, alimentos y otros sólo pueden almacenarse durante un período de tiempo relativamente corto.

15 Con el fin de superar este inconveniente se han propuesto varios métodos para combinar un poliéster termoplástico con un copolímero de etileno-alcohol vinílico con buenas propiedades barrera al gas para producir estructuras laminadas. Antes del soplado de estiramiento, se forma primero un parísón. Para formar el parísón se emplea el moldeo por co-inyección, el moldeo por co-extrusión, por inyección multietapa, etc. Entre ellos, el moldeo por co-inyección se caracteriza porque se puede llevar a cabo en un aparato sencillo, porque se produce pocos trozos tal como recortes y
20 demás, y porque los moldeos producidos por el mismo pueden tener una estructura con una capa de EVOH completamente recubierta, por ejemplo de una capa de PES, y, por tanto, aunque los moldeos no tienen ninguna capa de resina adhesiva (Ad) entre la capa de EVOH y la capa de PES, podrían ser recipientes multicapa con buen aspecto debido al efecto de contacto por la presión atmosférica ambiente.

25 Sin embargo, cuando los recipientes llenos de bebidas, alimentos y demás chocan, por ejemplo al caerse, la capa de PES y la capa de EVOH que los constituyen se delaminan fácilmente, causando así un grave problema de empeoramiento del aspecto de los recipientes. Con el fin de resolver este problema, se han desarrollado algunas tecnologías. Por ejemplo, la JP-A-11-348194 (EP0949056) describe un recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección que comprende una capa de poliéster termoplástico (capa "a") y una capa de copolímero de etileno-alcohol
30 vinílico (capa "b"), manteniéndose la capa en contacto directo con ambas superficies de la capa "b", por lo que el copolímero de etileno-alcohol vinílico cumple con las siguientes fórmulas (1) y (2) y su calorimetría de exploración diferencial (DSC) produce un único pico de fusión de los cristales:

$$35 \quad 25 \leq \text{ETb} \leq 48 \quad (1)$$

$$92 \leq \text{SDb} \leq 99 \quad (2)$$

40 donde ETb indica el contenido en etileno (% molar) del copolímero de etileno-alcohol vinílico y SDb indica el grado de saponificación (%) del copolímero de etileno-alcohol vinílico.

45 La JP-A-2001-277341 (EP1120223) describe un recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección que comprende una capa de poliéster termoplástico (capa "a") y una capa de copolímero de etileno-alcohol vinílico (capa "b"), manteniéndose la capa "a" en contacto directo con ambas superficies de la capa "b", por lo que el copolímero de etileno-alcohol vinílico anterior es una mezcla de dos copolímeros de etileno-alcohol vinílico (b1, b2) en una relación en peso (b1/b2) que se encuentra entre 50/50 y 90/10, y cumple con las siguientes fórmulas (3) a (8):

$$50 \quad 25 \leq \text{ETb1} \leq 40 \quad (3)$$

$$55 \quad 99 \leq \text{SDb1} \quad (4)$$

$$35 \leq \text{ETb2} \leq 48 \quad (5)$$

$$60 \quad 92 \leq \text{SDb2} \leq 99 \quad (6)$$

$$4 \leq \text{ETb2-ETb1} \leq 23 \quad (7)$$

$$65 \quad 1 \leq \text{SDb1-SDb2} \leq 8 \quad (8)$$

donde ETb1 indica el contenido en etileno (% molar) del copolímero de etileno-alcohol vinílico (b1); SDb1 indica el grado de saponificación (%) del copolímero de etileno-alcohol vinílico (b1); ETb2 indica el contenido en etileno (% molar) del copolímero de etileno-alcohol vinílico (b2); y SDb2 indica el grado de saponificación (%) del copolímero de etileno-alcohol vinílico (b2).

La resistencia a la delaminación de un recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección que comprende una capa de EVOH y una capa de PES mejora mucho por medio de las tecnologías mencionadas anteriormente en comparación con aquellas obtenidas convencionalmente. Sin embargo, hoy día, el mercado de recipientes moldeados por soplado se ha extendido más que antes y dichos recipientes se utilizan para muy diversas aplicaciones. Como consecuencia de dicho desarrollo de aplicaciones, aumentan las exigencias del recipiente moldeado por soplado en cuanto a una mejora adicional en su resistencia a la delaminación y en su transparencia.

El recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección de la presente invención es un recipiente multicapa que tiene una capa de EVOH modificado (C) y una capa de una resina termoplástica distinta del EVOH modificado (C). Con el uso de dicha constitución, es posible proporcionar un recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección que es superior en cuanto a su transparencia y propiedades barrera al gas, así como en su resistencia a la delaminación.

Igual que en el caso del EVOH modificado (C) utilizado para un recipiente de moldeo por soplado y estiramiento por co-inyección, se pueden utilizar aquellos mencionados anteriormente. Cuando el contenido de las unidades estructurales (I) incluido en el EVOH modificado (C) es del 0,3-25% molar, se mejora la resistencia a la delaminación. En otras palabras, aún cuando un recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección es aplicado con impacto o similar, se puede prevenir eficazmente la aparición de la delaminación entre una capa de EVOH modificado (C) y una capa de una resina termoplástica distinta del EVOH modificado (C).

Además, el uso del EVOH modificado (C) puede mejorar también la moldeabilidad. Se puede valorar la moldeabilidad a partir de la aparición de la coloración en un parísón con fondo, las condiciones de aparición de geles y estrías en el parísón con fondo, así como el estado del borde, que se denominará en lo siguiente borde de ataque, de la capa de EVOH modificado (C) en la boca de un recipiente. Se representan respectivamente en la Fig. 10 y la Fig. 11 una vista esquemática de un parísón con fondo con un borde de ataque en buen estado y otra que muestra parte de un parísón con fondo con un borde de ataque en mal estado. En la boca 11 del recipiente, el límite entre la parte multicapa 12 de PES/EVOH y la parte monocapa 13 de PES es el borde de ataque 14. Un estado conveniente del borde de ataque es aquel en el que la línea del borde de ataque es aproximadamente horizontal cuando el parísón con fondo se coloca con su parte inferior hacia abajo.

En el recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección de la presente invención, la resina termoplástica distinta del EVOH modificado (C) a ser laminada con el EVOH modificado (C) no está limitada específicamente, pero preferentemente se utiliza al menos una resina seleccionada de entre el grupo consistente en poliéster, polipropileno y polietileno. Es especialmente preferente emplear como polietileno un polietileno de alta densidad.

Siempre que no se vea afectado el objeto de la invención, la capa de resina termoplástica puede estar compuesta de varias capas y puede tener una capa de una composición resinosa que comprende una mezcla de la resina termoplástica y un EVOH modificado (C) (tal como una capa de recuperación); pero preferentemente es una constitución en capas que comprende exclusivamente una capa de EVOH modificado (C) y una capa de resina termoplástica, y en especial una constitución en capas en la que las capas de resina termoplástica están dispuestas a ambos lados de una capa de EVOH modificado (C). Específicamente, si se designa con C una capa de EVOH modificado (C) y se designa con T una capa de resina termoplástica, los ejemplos de constituciones en capas adecuadas incluyen T (exterior)/C/T (interior), T (exterior)/C/T/C/T (interior) y similares. En la descripción anterior, (interior) indica la capa interior, es decir la capa en contacto con el contenido.

Al igual que el poliéster (PES) a utilizar como resina termoplástica, como principales componentes se emplean polímeros de condensación que incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos o alquil ésteres de los mismos, así como dioles. En particular, es preferente un PES que incluye como componente principal tereftalato de etileno para conseguir el propósito de la presente invención. Concretamente, la proporción total entre la unidad ácido tereftálico y la unidad etilenglicol es preferentemente del 70% molar o más, en especial del 90% molar o más. Si la proporción total de la unidad de ácido tereftálico y de la unidad de etilenglicol es inferior al 70% molar, el PES resultante es amorfo, de modo que la resistencia mecánica es insuficiente. Además, cuando el PES se estira y conforma un recipiente que se rellena con el contenido y se calienta, la contracción térmica es tan grande que puede que no pueda llevar a la práctica. Además, cuando se lleva a cabo la polimerización en fase sólida para reducir los oligómeros contenidos en la resina, la resina reblandecida tiende a ser pegajosa, lo que dificulta la producción.

Si es necesario, el PES mencionado anteriormente puede contener una unidad de compuesto bifuncional distinta de la unidad de ácido tereftálico y de la unidad de etilenglicol en un rango en el que no surjan los problemas descritos anteriormente. La proporción (% molar) del mismo es preferentemente del 30% molar o menos, en especial del 20% molar o menos y en particular del 10% molar o menos, de la totalidad de moles de todas las unidades estructurales de PES. Ejemplos de dicha unidad de compuesto bifuncional incluyen una unidad de ácido dicarboxílico, una unidad diol y una unidad de ácido hidroxicarboxílico. Dichas unidades de compuesto bifuncional pueden ser unidades alifáticas,

alíclicas o aromáticas. Ejemplos específicos de las mismas incluyen unidades de neopentilglicol, de ciclohexanodimetanol, de ácido ciclohexanodicarboxílico, de ácido isoftálico y de ácido naftalenodicarboxílico.

Entre ellas, la unidad de ácido isoftálico es ventajosa, ya que el PES resultante proporciona un amplio rango de condiciones en las cuales se pueden producir buenos productos y se proporciona una alta capacidad de moldeo. Esto resulta en una velocidad reducida de producción defectuosa. Ello es ventajoso también en referencia a que se evita que el artículo moldeado blanquee debido a la velocidad de cristalización limitada. Son preferentes también las unidades 1,4-ciclohexanodimetanol y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, debido a que el artículo moldeado resultante tiene una resistencia aun mejor contra los golpes. La unidad ácido naftalenodicarboxílico es también preferente en lo que el PES resultante tiene una alta temperatura de transición vítrea y se mejora la resistencia térmica, pudiéndose proporcionar la capacidad de absorber la radiación ultravioleta. Esto es particularmente útil cuando el contenido es susceptible de degradación por radiación ultravioleta. Por ejemplo, es especialmente útil cuando el contenido es susceptible de degradación tanto por oxidación como por radiación ultravioleta, por ejemplo en el caso de la cerveza.

En caso de utilizar un catalizador de policondensación durante la producción del PES, se puede utilizar un catalizador de los habitualmente empleados para la producción de PES. Ejemplos de éstos incluyen: compuestos de antimonio tal como trióxido de antimonio; compuestos de germanio tal como dióxido de germanio, tetraetóxido de germanio y tetra-n-butóxido de germanio; compuestos de titanio tal como tetrametóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetra-n-propóxido de titanio, tetraisopropóxido de titanio y tetrabutóxido de titanio; y compuestos de estaño tal como dilaurato de di-n-butilestaño, óxido de di-n-butilestaño y diacetato de dibutilestaño. Estos catalizadores se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más. La cantidad de catalizador de policondensación empleado preferentemente es del 0,002 al 0,8% en peso con respecto al ácido dicarboxílico.

Entre ellos, son preferentes los compuestos de antimonio si se considera el coste del catalizador, siendo especialmente preferente el trióxido de antimonio. Por otra parte, los compuestos de germanio son preferentes en lo respecta a que el PES resultante tiene un buen tono de color, siendo el dióxido de germanio especialmente preferente. En cuanto a la moldeabilidad, se prefieren los compuestos de germanio a los compuestos de antimonio. El PES obtenido por reacción de polimerización con un compuesto de antimonio como catalizador posee una velocidad de cristalización más alta que cuando se utiliza un compuesto de germanio como catalizador. Esto significa que, en el caso de utilizar un compuesto de antimonio, la cristalización tiende a continuar fácilmente mediante calentamiento durante el moldeo por inyección o por soplado. Es probable que las botellas resultantes presenten blanqueo y tengan poca transparencia. El grado de orientación por estiramiento puede reducirse también y puede que no se obtenga la forma pretendida para las botellas moldeadas. Esto reduce el rango de condiciones en las que se pueden producir buenos productos, lo que tiende a aumentar la velocidad de producción de productos defectuosos.

En particular, cuando se utiliza como PES empleado para la presente invención tereftalato de polietileno, que no contiene ningún componente copolimerizado excepto para las unidades de dietilenglicol como subproducto, preferentemente se utiliza un compuesto de germanio como catalizador para anular la velocidad de cristalización cuando se produce el PES.

El método para producir el recipiente moldeado por soplado y co-inyección de la presente invención que incluye al menos una capa realizada con el EVOH modificado (C) y al menos una capa de PES, no está definido específicamente. En el moldeo por soplado y co-inyección, el recipiente se produce sometiendo un precursor (parisón) del recipiente obtenido mediante moldeo por co-inyección a un moldeo por soplado y estiramiento.

En el moldeo por co-inyección, en general, las resinas que constituyen cada capa de la estructura multicapa son guiadas hacia unas boquillas concéntricas desde dos o más cilindros de inyección y se inyectan en un solo molde simultánea o alternativamente en tiempos no sincronizados, y se realiza una operación de fijación para el moldeo. Por ejemplo, los parisones se producen, sin limitarse a, mediante los siguientes métodos: (1) en primer lugar se inyecta la capa de PES para las capas interior y exterior y después se inyecta un EVOH modificado (C) para la capa intermedia, para producir un recipiente tricapa PES/EVOH modificado (C)/PES; o (2) en primer lugar se inyecta la capa de PES para las capas interior y exterior, después se inyecta un EVOH modificado (C) mientras, al mismo tiempo o después de la inyección del EVOH modificado (C), se vuelve a inyectar una capa de PES, para producir un recipiente de cinco capas PES/EVOH modificado (C)/PES/EVOH modificado (C)/PES. Además, en la constitución en capas mencionada anteriormente, se puede colocar, si es necesario, una capa de resina adhesiva entre la capa de EVOH modificado (C) y la capa de PES.

Un recipiente multicapa que contiene al menos una capa que comprende el EVOH modificado (C) y al menos una capa de PES, que es una de las realizaciones preferentes de la presente invención, tiene una alta transparencia y es excelente en su capacidad para mantener la calidad de su contenido. Por tanto, es muy adecuado para el envasado de alimentos y similares. Con respecto a la estructura en capas del recipiente multicapa, se puede proporcionar una capa de resina adhesiva entre la capa de EVOH modificado (C) y la capa de PES tal como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, el recipiente multicapa en el que las capas de PES están en contacto directo con ambas superficies de la capa de EVOH modificado (C) es particularmente preferente, debido a que aporta hasta un punto suficiente las siguientes ventajas de la presente invención: se puede obtener mayor transparencia y la resistencia a la delaminación por impacto entre la capa de EVOH modificado (C) y la capa de PES es excelente.

ES 2 337 346 T3

Con respecto a las condiciones para el moldeo por inyección, el PES se inyecta preferentemente a una temperatura en el rango de 250 a 330°C, particularmente de 270 a 320°C, especialmente de 280 a 310°C. Si la temperatura de inyección para el PES es inferior a 250°C, el PES no se funde lo suficiente y los artículos moldeados resultantes pueden tener sustancias no fundidas ("ojos de pescado"), por lo que su aspecto puede empeorar, lo que, además, puede provocar la degradación de la resistencia mecánica de los artículos moldeados. En algunos casos extremos, el par del husillo para la inyección de la composición resinosa puede aumentar, de modo que la máquina de moldeo puede tener funcionamientos operacionales defectuosos. Si la temperatura de inyección para el PES sobrepasa los 330°C, el PES se puede descomponerse, lo que puede conducir a una reducción del peso molecular y, por tanto, la resistencia mecánica de los artículos moldeados puede verse reducida. Además, la descomposición del PES emite ciertos vapores de acetaldehído y similares y las propiedades de los materiales con que se rellenan los artículos moldeados pueden empeorar. Además, los oligómeros que resultan de la descomposición del PES pueden contaminar significativamente el molde y los artículos moldeados resultantes pueden tener mal aspecto.

El EVOH modificado (C) se inyecta preferentemente a una temperatura en el rango de 160 a 240°C, particularmente de 175 a 230°C y especialmente de 185 a 225°C. Si la temperatura de inyección para el EVOH modificado (C) es inferior a 160°C, el EVOH modificado (C) no está suficientemente fundido y los artículos moldeados resultantes pueden tener sustancias no fundidas ("ojos de pescado"), por lo que su aspecto puede empeorar. En algunos casos extremos, el par del husillo para la inyección de la composición resinosa puede aumentar, de modo que la máquina de moldeo puede tener funcionamientos operacionales defectuosos. Por otra parte, si la temperatura de inyección para el EVOH modificado (C) sobrepasa los 250°C, se puede oxidar el PES, de modo que las propiedades barrera al gas del EVOH modificado (C) pueden verse degradadas. Además, los artículos moldeados pueden cambiar de color desfavorablemente y contener materiales gelificados y, por tanto, el aspecto de los artículos moldeados resultantes puede ser malo. Además, la fluencia se verá desordenada o bloqueada por un gas de descomposición y por los materiales gelificados, de modo que la capa del EVOH modificado (C) puede tener zonas defectuosas. En algunos casos extremos, los materiales gelificados pueden imposibilitar continuar la operación de moldeo por inyección. Para anular el progreso de oxidación de la composición durante la fusión, preferentemente se sella la tolva de alimentación con nitrógeno.

La temperatura de las piezas del canal de colada caliente por las que pasan el PES y el EVOH modificado (C) se encuentra preferentemente en el rango de 220 a 300°C, particularmente de 240 a 280°C, especialmente de 250 a 270°C. Si la temperatura de las piezas del canal de colada caliente es inferior a 220°C, el PES se cristaliza y se solidifica en las piezas del canal de colada caliente. Si así ocurre, la operación de moldeo puede resultar difícil. Si la temperatura de las piezas del canal de colada caliente sobrepasa los 300°C, se oxida el PES, de modo que las propiedades barrera al gas del EVOH modificado (C) pueden verse degradadas. Además, los artículos moldeados pueden cambiar de color desfavorablemente y contener materiales gelificados y, por tanto, el aspecto de los artículos moldeados resultantes puede ser malo. Además, el flujo del EVOH modificado (C) se verá desordenado o bloqueado por el gas de descomposición y por los materiales gelificados, de modo que la capa del EVOH modificado (C) puede tener zonas defectuosas. En algunos casos extremos, los materiales gelificados pueden imposibilitar continuar la operación de moldeo por inyección.

La temperatura del molde se encuentra preferentemente en el rango de 0 a 70°C, particularmente de 5 a 50°C y especialmente de 10 a 30°C. Con ello, se puede evitar la cristalización del PES y del EVOH modificado (C) de los parisones, estirándose uniformemente, de modo que se pueden obtener artículos moldeados con mejor resistencia a la delaminación, transparencia y que conservan la forma. Si la temperatura del molde es inferior a 0°C, el rocío formado alrededor del molde puede empeorar el aspecto de los parisones y, por tanto, puede que no se obtengan buenos artículos moldeados. Por otra parte, si la temperatura del molde es superior a 70°C, no se evitará la cristalización del PES y del EVOH modificado (C) que constituyen el parísón y éste no podrá estirarse uniformemente. Como consecuencia, el artículo moldeado a obtener tendrá una resistencia reducida a la delaminación, así como una transparencia reducida. Además, será difícil obtener un artículo moldeado con una forma deseada.

El espesor total del parísón así obtenido se encuentra preferentemente en el rango de 2 a 5 mm, y el espesor total de la capa o capas de EVOH modificado (C) se sitúa preferentemente en el rango de 10 a 500 µm en total.

El parísón mencionado anteriormente se encuentra directamente en su estado de alta temperatura o, después que ha sido recalentado con un medio de calentamiento tal como un calentador de bloque, de infrarrojo o similar, se transfiere a la siguiente etapa de estiramiento y soplado. En la etapa de estiramiento y soplado, el parísón calentado se estira de una a cinco veces en la dirección de la máquina y, a continuación, se sopla de una a cuatro veces con aire comprimido o similar, para poder producir el recipiente multicapa moldeado por soplado e inyección de la presente invención. La temperatura del parísón se encuentra preferentemente en el rango de 75 a 150°C, en especial de 85 a 140°C, en particular de 90 a 130°C y de forma especialmente preferente de 95 a 120°C. Si la temperatura del parísón sobrepasa 150°C, el PES cristaliza fácilmente, de modo que el recipiente resultante se blanquea y su aspecto puede resultar desfavorable. Además, la delaminación del recipiente por estiramiento y soplado aumentará desfavorablemente. Por otra parte, si la temperatura del parísón es inferior a 75°C, se puede cuartear y tener un color perla, de modo que se puede perder toda transparencia.

El espesor total del cuerpo del recipiente multicapa así obtenido de la presente invención se encuentra generalmente en el rango de 100 a 2.000 µm, preferentemente de 150 a 1.000 µm, y puede variar dependiendo de su uso. En este caso, el espesor total de la capa de EVOH modificado (C) se sitúa preferentemente en el rango de 2 a 200 µm, especialmente de 5 a 100 µm.

De la forma descrita anteriormente, se puede obtener un recipiente multicapa compuesto por una capa de EVOH modificado (C) y una capa de PES, lo cual representa una realización preferente de la presente invención. Los recipientes presentan una alta transparencia y también excelentes propiedades barrera a los gases. Por tanto, los recipientes son adecuados para materiales de envasado susceptibles de degradación en presencia de oxígeno, tales como alimentos y medicamentos. En especial, se pueden utilizar adecuadamente como recipientes para bebidas tales como cerveza.

Además, otra realización preferente de la presente invención consiste en un recipiente multicapa que incluye al menos una capa de un EVOH modificado (C) y al menos una capa de polipropileno. Como polipropileno para ser empleado en la presente invención se pueden utilizar copolímeros aleatorios o en bloque con otro compuesto de olefina, tal como etileno o similar, además del homopolipropileno. Entre ellos, los copolímeros con etileno son preferentes desde el punto de vista de la transparencia y aspecto exterior de los productos moldeados. Además, el índice de fusión del polipropileno se sitúa preferentemente entre 0,1 y 100 g/10 min (a 230°C bajo una carga de 2.160 g), en particular entre 0,2 y 50 g/10 min y especialmente entre 0,5 y 20 g/10 min.

En cuanto a las condiciones para el moldeo por inyección, la temperatura de moldeo del polipropileno se encuentra preferentemente en el rango de 180 a 250°C y especialmente de 200 a 250°C desde el punto de vista de la fluidez del polipropileno en su fusión así como del aspecto y la resistencia del recipiente a obtener. Las condiciones de producción empleadas para producir el parison multicapa que incluye una capa de polipropileno y una capa de EVOH modificado (C), así como las condiciones de producción empleadas para el moldeo por estiramiento y soplado del parison multicapa, son las mismas que aquellas empleadas en la producción de un recipiente moldeado por soplado y co-inyección que incluye una capa de PES y una capa de EVOH modificado (C) descritas anteriormente.

El recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección así obtenido de la presente invención que incluye una capa de polipropileno y una capa de EVOH modificado (C) es superior en cuanto a la conservación del sabor, resistencia a los disolventes orgánicos y resistencia a la delaminación. Este recipiente multicapa es adecuado para almacenar diversos contenidos durante largo tiempo y es útil como recipiente para almacenar bebidas, incluyendo té rojo, comúnmente llenado en caliente, alimentos, productos cosméticos, muestras de sangre y similares.

Breve descripción de las figuras

Fig. 1: vista esquemática de la constitución de la extrusora utilizada para la producción de EVOHs modificados (C) en los Ejemplos 1-5 y los Ejemplos Comparativos 3 y 4.

Fig. 2: vista esquemática de la constitución de la extrusora utilizada para la producción de EVOHs modificados (C) en los Ejemplos 6-10.

Fig. 3: diagrama que muestra el gráfico $^1\text{H-NMR}$ del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo 1.

Fig. 4: diagrama que muestra el gráfico $^1\text{H-NMR}$ de 1-isopropoxi-2-trifluoroacetoxibutano, que es uno de los compuestos modelo.

Fig. 5: gráfico $^1\text{H-NMR}$ de 1-(1-isopropoxi-2-butoxi)-2-trifluoroacetoxi-butano, que es uno de los compuestos modelo.

Fig. 6: gráfico $^1\text{H-NMR}$ del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo 4.

Fig. 7: gráfico $^1\text{H-NMR}$ de 1-isopropoxi-2,3-ditrifluoroacetoxipropano, que es uno de los compuestos modelo.

Fig. 8: gráfico $^1\text{H-NMR}$ del EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo 6.

Fig. 9: diagrama que muestra el croquis del proceso de fabricación de un material de envasado superficial.

Fig. 10: vista esquemática que muestra parte de un parison con fondo que tiene un borde de ataque en buen estado.

Fig. 11: vista esquemática que muestra parte de un parison con fondo que tiene un borde de ataque en mal estado.

Mejor forma de realización de la invención

Se describe ahora de forma más detalladamente la invención con referencia a los siguientes Ejemplos, aunque estos Ejemplos no deben interpretarse como limitativos de la invención en absoluto. Los análisis con respecto al EVOH (A) y al EVOH modificado (C) se realizaron de acuerdo con los siguientes métodos.

(1) Contenido en etileno y grado de saponificación del EVOH (A)

El contenido en etileno y el grado de saponificación del EVOH se calcularon en base al gráfico obtenido por $^1\text{H-NMR}$ (resonancia magnética nuclear) medida por medio de un sulfóxido de dimetilo deuterizado como disolvente (se utilizó para la medición un "Modelo JNM-GX-500" fabricado por JEOL Ltd.).

ES 2 337 346 T3

(2) Viscosidad intrínseca del EVOH (A)

Se pesaron con precisión 0,20 g de gránulos secos de EVOH (A) seco. Se disolvieron los gránulos en 40 ml de fenol acuoso (agua/fenol = 15/85: relación en peso) mediante calentamiento a 60°C durante 3-4 horas y después se midieron con un viscosímetro Ostwald (hasta = 90 s) a una temperatura de 30°C. Se determinó la viscosidad intrínseca $[\eta]$ a partir de la siguiente fórmula:

$$[\eta] = (2x(\eta_{sp} - \ln\eta_{rel}))^{1/2} / C \text{ (l/g)}$$

$\eta_{sp} = t/t_0 - 1$ (viscosidad específica)

$\eta_{rel} = t/t_0$ (viscosidad relativa)

C: concentración de EVOH (g/l)

t_0 : Momento en el que un producto control (fenol acuoso) pasa por el viscosímetro

t: Momento en el que la solución de fenol acuoso que contiene una muestra disuelta pasa por el viscosímetro.

(3) Cuantificación del contenido en ácido acético del EVOH (A)

En 100 ml de agua de intercambio iónico se añadieron 20 g de gránulos secos de EVOH (A) como control y se calentó y extrajo la mezcla a 95°C durante 6 horas. Se sometió el extracto a valoración de neutralización con 1/50 N de una disolución acuosa de NaOH utilizando fenolftaleína como indicador. Así, se determinó el contenido en ácido acético.

(4) Cuantificaciones de los iones Na, K, Mg y Ca en el EVOH (A) y el EVOH modificado (C)

En 50 ml de una disolución de ácido clorhídrico acuoso 0,01 N se añadieron 10 g de gránulos secos de EVOH (A) o EVOH modificado (C) como muestra y se agitó la mezcla a 95°C durante 6 horas. La solución resultante después de la agitación se analizó de forma cuantitativa mediante cromatografía iónica y se determinó la cantidad de iones Na, K, Mg y Ca. La columna utilizada fue una ICS-C25 fabricada por Yokogawa Electric Corporation y el eluyente era una disolución acuosa que contenía 5,0 mM de ácido tartárico y 1,0 mM de ácido 2,6-piridindicarboxílico. Para las cuantificaciones, se emplearon curvas de calibración preparadas para disoluciones acuosas de cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio y cloruro de calcio.

(5) Cuantificaciones del ión fosfato y del ión sulfonato de trifluorometano en EVOH (A) y EVOH modificado (C)

En 50 ml de una disolución de ácido clorhídrico acuoso 0,01 N se añadieron 10 g de gránulos secos de EVOH (A) o EVOH modificado (C) como muestra y se agitó la mezcla a 95°C durante 6 horas. La solución resultante después de la agitación se analizó de forma cuantitativa mediante cromatografía iónica y se determinaron las cantidades de ión fosfato e ión sulfonato de trifluorometano. La columna utilizada fue una ICS-A23 (de Yokogawa Electric Corporation), para lo cual el eluyente empleado era una disolución acuosa que contenía 2,5 mM de carbonato de sodio y 1,0 mM de bicarbonato de sodio. Para las cuantificaciones, se emplearon curvas de calibración preparadas para disoluciones acuosas de dihidrogenofosfato de sodio y sulfonato de trifluorometano de sodio.

(6) Cuantificación de los iones zinc e ytrio en EVOH modificado (C)

En 50 ml de una disolución de ácido clorhídrico acuoso 0,01 N se añadieron 10 g de gránulos secos de EVOH modificado (C) como muestra y se agitó la mezcla a 95°C durante 6 horas. La solución acuosa después de la agitación se analizó mediante análisis de emisión de ICP. El aparato utilizado fue un Optima 4300DV de Perkin-Elmer Inc. Como longitud de onda de medición se utilizó 206,20 nm para el ión zinc y 360,07 nm para el ión ytrio. Para las cuantificaciones, se emplearon curvas de calibración preparadas para soluciones estándar de zinc e ytrio, ambas comerciales.

(7) Puntos de fusión del EVOH (A) y del EVOH modificado (C)

Las mediciones de los puntos de fusión del EVOH (A) y del EVOH modificado (C) se llevaron a cabo de acuerdo con JIS K7121 utilizando un calorímetro de exploración diferencial (DSC) Modelo RDC220/SSC5200H (fabricado por Seiko Instruments & Electronics Ltd.). Para la calibración de temperaturas se utilizaron indio y plomo.

Ejemplo 1

100 partes en peso de gránulos hidratados (contenido en agua: un 130% (base seca)) de un copolímero de etilenoalcohol vinílico con un contenido en etileno del 32% molar, un grado de saponificación del 99,6% y una viscosidad intrínseca de 0,0882 l/g se sumergieron y agitaron en 370 partes en peso de una solución acuosa que contenía ácido

ES 2 337 346 T3

acético y dihidrogenofosfato de potasio en cantidades de 0,1 g/l y 0,044 g/l respectivamente, a 25°C durante 6 horas. Los gránulos obtenidos se secaron a 105°C durante 20 horas, lo que resultó en gránulos secos de EVOH. Los gránulos secos de EVOH tenían un contenido en potasio de 8 ppm (en términos de elemento metálico), un contenido en ácido acético de 53 ppm, un contenido en compuesto de ácido fosfórico de 20 ppm (en términos del grupo fosfato) y un contenido en sal de metal alcalinotérreo de 0 ppm. Además, los gránulos secos tenían una MFR de 8 g/10 minutos (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g). El EVOH así obtenido se empleó como EVOH (A). Además, se utilizó 1,2-epoxibutano como compuesto epoxi monofuncional (B) con un peso molecular no superior a 500.

Por medio de una extrusora TEM-35BS ($\varnothing$ de 37 mm, L/D = 52,5) fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd., se dispuso un montaje de tornillos, venteos y una entrada de compresión tal como se muestra en la Fig. 1. El barril C1 se enfrió con agua. Los barriles C2-C3 se establecieron a 200°C y los barriles C4-C15 se fijaron a 240°C. La extrusora funcionó a una velocidad de rotación de los tornillos de 400 rpm. Se alimentó el EVOH (A) desde un orificio de alimentación de resina de C1 a una velocidad de 11 kg/h y se fundió. Después, se eliminó el agua y el oxígeno mediante venteo 1 y se suministró 1,2-epoxibutano por una entrada de compresión de C9 a una velocidad de 2,5 kg/h (presión durante la alimentación: 6 MPa). A continuación, se eliminó el 1,2-epoxibutano no reaccionado por venteo 2 y así se obtuvo un EVOH modificado (C). El EVOH modificado (C) obtenido tenía una MFR de 2,5 g/10 minutos (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g) y un punto de fusión de 141°C.

La estructura química del EVOH modificado (C) así obtenido, modificado con 1,2-epoxibutano, se determinó mediante la trifluoroacetilación del EVOH modificado (C) y sometiéndolo después a las mediciones de NMR de acuerdo con los siguientes procedimientos. En ese momento, se prepararon los compuestos modelo que se muestran más abajo y los picos en el gráfico de mediciones de NMR del EVOH modificado (C) se compararon con las gráficas de mediciones NMR de los compuestos modelo.

(1) Trifluoroacetilación y mediciones NMR del EVOH modificado (C)

El copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) preparado anteriormente se pulverizó con un tamaño de partículas no superior a 0,2 mm y 1 g de este polvo se colocó en un matraz de tipo ovalado de 100 ml. Además, se añadieron 20 g de diclorometano y 10 g de anhídrido trifluoroacético y se agitaron a temperatura ambiente. Cuando había transcurrido ya una hora desde el inicio de la agitación, el polímero se disolvió completamente. Después de otra agitación durante una hora desde la disolución completa del polímero, se eliminó el disolvente en un evaporador rotativo. El copolímero de etileno-alcohol vinílico trifluoroacetilado modificado resultante (C) se disolvió a una concentración de 2 g/l en un disolvente mixto de cloroformo deuterizado y anhídrido trifluoroacético (cloroformo deuterizado/anhídrido trifluoroacético = 2/1 (relación en peso)) y se sometió a medida $^1\text{H-NMR}$ a 500 MHz utilizando tetrametilsilano como estándar interno. El gráfico NMR obtenido se muestra en la Fig. 3.

(2) Síntesis de 1-isopropoxi-2-butanol y 1-(1-isopropoxi-2-butoxi)-2-butanol

En un matraz separable de 1 l provisto de agitador y condensador, se introdujeron 180 g de isopropanol y 216 g de epoxibutano. Tras cargarlo con nitrógeno, se añadieron 1,6 de sodio y se sometió a reflujo durante 16 horas. Después de la adición de 5 g de ácido fosfórico a la mezcla, se obtuvo 1-isopropoxi-2-butanol (punto de ebullición: 100°C/120 mmHg) y 1-(1-isopropoxi-2-butoxi)-2-butanol (punto de ebullición: 105°C/50 mmHg) mediante destilación fraccionada a presión reducida. El 1-isopropoxi-2-butanol así obtenido es un compuesto modelo en el caso en que una molécula de 1,2-epoxibutano se somete a reacción con un grupo hidroxilo de EVOH y el 1-(1-isopropoxi-2-butoxi)-2-butanol es un compuesto modelo en el caso en que dos o más moléculas de 1,2-epoxibutano se someten a reacción con un grupo hidroxilo de EVOH.

(3) Síntesis y medidas NMR del 1-isopropoxi-2-trifluoroacetoxibutano

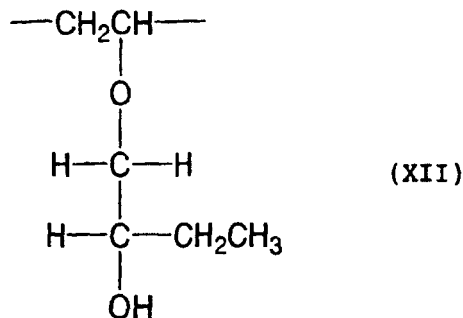
Tras haber introducido 530 mg del 1-isopropoxi-2-butanol preparado anteriormente y 5 g de diclorometano en un matraz de tipo ovalado de 20 ml, se añadieron 1,7 g de anhídrido trifluoroacético. Después de agitar a temperatura ambiente durante una hora, se eliminó el disolvente utilizando un evaporador rotativo. El 1-isopropoxi-2-trifluoroacetoxibutano resultante se sometió a medición $^1\text{H-NMR}$ a 500 MHz empleando como disolvente un disolvente mixto de cloroformo deuterizado y anhídrido trifluoroacético (cloroformo deuterizado/anhídrido trifluoroacético = 2/1 (relación en peso)). El gráfico de mediciones NMR obtenido se muestra en la Fig. 4.

(4) Síntesis y medidas NMR del 1-(1-isopropoxi-2-butoxi)-2-trifluoroacetoxi-butano

Tras haber introducido 820 mg del 1-(1-isopropoxi-2-butoxi)-2-butanol preparado anteriormente y 5 g de diclorometano en un matraz de tipo ovalado de 20 ml, se añadieron 1,7 g de anhídrido trifluoroacético. Después de agitar a temperatura ambiente durante una hora, se eliminó el disolvente utilizando un evaporador rotativo. El 1-isopropoxi-2-trifluoroacetoxibutano resultante se sometió a medición $^1\text{H-NMR}$ a 500 MHz empleando como disolvente un disolvente mixto de cloroformo deuterizado y anhídrido trifluoroacético (cloroformo deuterizado/anhídrido trifluoroacético = 2/1 (relación en peso)). El gráfico NMR obtenido se muestra en la Fig. 5.

(5) *Análisis de los gráficos NMR*

Como es obvio a partir de la Fig. 4, aparecía una señal debida a los protones del metilo en el rango de $\delta = 0,8-1,1$ ppm en la $^1\text{H-NMR}$ del 1-isopropoxi-2-trifluoroacetoxibutano. Además, como se desprende de la Fig. 5, aparecían dos señales debidas a los protones de metilo en el rango de $\delta = 0,8-1,1$ ppm en la $^1\text{H-NMR}$ de 1-(1-isopropoxi-2-butoxi)-2-trifluoroacetoxibutano. Por otra parte, como se muestra en la Fig. 3, en el EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 1 aparecía una señal debida a los protones de metilo en el rango de $\delta = 0,8-1,1$ ppm; el EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 1 tenía claramente la unidad estructural (XII) que se muestra a continuación.



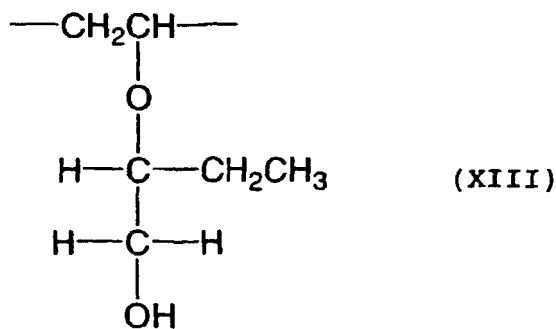
En cuanto a la estructura química en el EVOH modificado (C), modificado con 1,2-epoxibutano, se determinó el contenido de cada unidad estructural mostrado más adelante.

w: Contenido en etileno (% molar):

x: Contenido (% molar) en unidad de alcohol vínlico no modificado

y: Unidad estructural (% molar) representada por la fórmula (XII) mostrada anteriormente

z: Unidad estructural (% molar) representada por la fórmula (XIII) mostrada más abajo.



Existen relaciones representadas por las siguientes ecuaciones (1)-(4) para los w a z definidos anteriormente.

$$4w + 2x + 4y + 4z = A \quad (1)$$

$$3y + 2z = B \quad (2)$$

$$2z = C \quad (3)$$

$$x + y = D \quad (4)$$

Se debe observar que en las ecuaciones (1)-(4), cada una de A a D es un valor integral de la(s) señal(es) detectada(s) en el rango mostrado más abajo en las mediciones $^1\text{H-NMR}$ del EVOH modificado (C).

ES 2 337 346 T3

A: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 1,1-2,4$ ppm

B: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 3,1-3,8$ ppm

5 C: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 4,1-4,5$ ppm

D: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 4,8-5,5$ ppm

10 A partir de las ecuaciones (1)-(4), el contenido en etileno del EVOH modificado (C) se determina como sigue:

Contenido en etileno (% molar) del EVOH modificado (C)

15
$$= \{w / (w + x + y + z)\} \times 100$$

$$= \{(3A - 2B - 4C - 6D) / (3A - 2B + 2C + 6D)\} \times 100$$

20 De forma similar, el contenido de unidad estructural (I) en el EVOH modificado (C) se determina como sigue:

Contenido (% molar) de unidad estructural (I) en el EVOH modificado (C)

25
$$= \{(y + z) / (w + x + y + z)\} \times 100$$

30
$$= \{(4B + 2C) / (3A - 2B + 2C + 6D)\} \times 100$$

El EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 1 tenía un contenido en etileno del 32% molar y un contenido de unidad estructural (I) del 4,8% molar.

35 Utilizando el EVOH modificado (C) así obtenido, se llevó a cabo la formación de una película en las condiciones de extrusión que se muestran más abajo, mediante una máquina formadora de película compuesta por una extrusora $\varnothing 40$ (Plabor GT-40-A fabricada por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.) y una matriz de tipo T. Así, se obtuvo una película monocapa de 25 μm de espesor.

40 Tipo: Extrusora de un solo tornillo (de tipo sin venteo)

L/D: 24

45 Diámetro interior: 40 mm $\varnothing$

Tornillo: de tipo de escape total de una sola rosca, acero de superficie nitrurada.

Velocidad de rotación del tornillo: 40 rpm

50 Matriz: matriz en percha de 550 mm de ancho

Espacio entre los labios: 0,3 mm

55 Temperaturas establecidas para los cilindros y la matriz: C1/C2/C3/adaptador/matriz = 180/200/210/210/210($^{\circ}\text{C}$)

Empleando la película monocapa preparada anteriormente, se midieron la velocidad de transmisión de oxígeno, la velocidad de transmisión de dióxido de carbono gas, el módulo de Young, la resistencia a la tracción en producción, la elongación a la tracción en rotura, así como la turbidez, y se llevó a cabo una prueba de resistencia a la flexión.

(1) Medida de la velocidad de transmisión de oxígeno

65 La humedad de la película monocapa preparada anteriormente se acondicionó a 20 $^{\circ}\text{C}$ y una RH del 65% durante 5 días. Se midieron para dos muestras de la película monocapa con la humedad acondicionada las velocidades de transmisión de oxígeno utilizando un aparato MOCON OX-TRAN 2/20, fabricado por Modern Control, Inc., de acuerdo con JIS K7126 (Método de Igual Presión) en condiciones de 20 $^{\circ}\text{C}$ y RH del 65% y se calculó el promedio de las mismas. La velocidad de transmisión del oxígeno fue de 2,5 cc $\cdot$ 20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ y se demostró una buena propiedad de barrera al gas.

ES 2 337 346 T3

(2) Medida de la velocidad de transmisión del gas dióxido de carbono

La humedad de la película monocapa preparada anteriormente se acondicionó a 20°C y una RH del 65% durante 5 días. Se midieron para dos muestras de la película con la humedad acondicionada las velocidades de transmisión del gas dióxido de carbono utilizando un aparato MOCON PERMA-TRANC-IV, fabricado por Modern Control, Inc., de acuerdo con JIS K7126 (Método de Igual Presión) en condiciones de 20°C y RH del 65% y se calculó el promedio de las mismas. La velocidad de transmisión del gas dióxido de carbono fue de 11 cc·20 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ y se demostró una buena propiedad barrera al gas.

(3) Medida del módulo de Young

La humedad de la película monocapa preparada anteriormente se acondicionó en una atmósfera de 23°C y una RH del 50% durante 7 días, y después se obtuvo una muestra en forma de una tira de 15 mm de ancho. En esta película de muestra se midió el módulo de Young en condiciones de intervalo de 50 mm y una velocidad de la tracción de 5 mm/min mediante un Autógrafo AGS-H fabricado por Shimadzu Corp. Las mediciones se realizaron para diez muestras y se calculó el promedio de las mismas. El módulo de Young fue de 46 kgf/mm².

(4) Medida de la resistencia a la tracción en producción y de la elongación a la tracción en rotura

La humedad de la película monocapa preparada anteriormente se acondicionó en una atmósfera de 23°C y una RH del 50% durante 7 días, y después se obtuvo una muestra en forma de una tira de 15 mm de ancho. Con esta película de muestra se midió la resistencia a la tracción en producción y el alargamiento a la tracción en rotura en condiciones de intervalo de 50 mm y una velocidad de la tracción de 500 mm/min mediante un Autógrafo AGS-H fabricado por Shimadzu Corp. Las mediciones se realizaron para diez muestras y se calculó el promedio de las mismas. La resistencia a la tracción en producción y el alargamiento a la tracción en rotura fueron de 5,3 kgf/mm² y un 278%, respectivamente.

(5) Medida de la turbidez

En la película monocapa preparada anteriormente se realizó la medición de la turbidez de acuerdo con JIS D8741 utilizando un medidor integral de tipo H.T.R. fabricado por Nihon Seimitsu Kogaku Co., Ltd. La turbidez fue del 0,1% y se demostró una muy buena transparencia.

(6) Evaluación de la resistencia a la flexión

A partir de la película monocapa preparada anteriormente se recortaron cincuenta películas de 21 cm x 30 cm. Después del acondicionamiento de la humedad a 20°C y una RH del 65% durante 5 días, cada película recortada se dobló 50 veces, 75 veces, 100 veces, 125 veces, 150 veces, 175 veces, 200 veces, 225 veces, 250 veces o 300 veces utilizando un Probador de Flexión de Gelbo fabricado por Rigaku Kogyo Co., Ltd., de acuerdo con ASTM F392-74. Después se midió el número de poros en la película. Para cada uno de los números de pliegues, se realizaron mediciones cinco veces y se utilizó el promedio de las mismas como número de poros. Las mediciones anteriores se trazaron con los números de pliegues (P) en abscisa frente a los números de poros (N) en ordenadas. El número de pliegues según el cual se forma un poro (Np1) se determina con cifras significativas de dos dígitos mediante extrapolación. Como resultado, el Np1 fue de 160 veces y se mostró una resistencia a la flexión extremadamente superior.

Después, utilizando el EVOH modificado (C) obtenido, se preparó una hoja multicapa (capa de resina ionomérica/capa de resina adhesiva/capa de EVOH modificado (C)/capa de resina adhesiva/capa de resina ionomérica) por medio de una co-extrusora para cinco capas de tres tipos, que se muestra más adelante, en las condiciones de moldeo por co-extrusión también descritas más adelante. La constitución laminar es como sigue: las capas de la resina ionomérica ("Himilan 1652" fabricada por DuPont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), ambas capas más exteriores: 250 μm cada una; las capas de la resina adhesiva ("Admer NF500" fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.): 30 μm cada una; y la capa del EVOH modificado (C): 90 μm .

Las condiciones de moldeo por co-extrusión son las siguientes:

Constitución en capas:

resina ionomérica/resina adhesiva/EVOH modificado (C)/resina adhesiva/resina ionomérica (espesor: 250/30/90/30/250 en μm).

Temperatura de extrusión de cada resina:

C1/C2/C3/matriz = 170/170/220/220°C.

ES 2 337 346 T3

Especificaciones de la extrusora para cada una de las resinas:

Resina ionomérica: extrusora de 32Ø, modelo GT-32-A (fabricada por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.).

Resina adhesiva: extrusora de 25Ø, modelo P25-18AC (fabricada por Osaka Seiki Co., Ltd.).

EVOH modificado (C): extrusora de 20Ø para uso de laboratorio, CO-EXT de tipo ME (fabricada por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.).

Especificaciones de la matriz de tipo T:

Para extrusión para cinco capas de tres tipos de 300 mm de ancho (fabricada por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.).

Temperatura del rodillo de enfriamiento: 50°C

Velocidad de estirado: 4 m/min.

La capacidad de estiramiento de la hoja multicapa obtenida se evaluó de la forma descrita a continuación.

(7) Evaluación de la capacidad de estiramiento

La hoja multicapa preparada anteriormente se colocó en una máquina estiradora biaxial de tipo con pantógrafo fabricada por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd., y se sometió al estiramiento biaxial simultáneo a un coeficiente de estirado de 4 x 4 a 60°C.

El aspecto de la película después del estirado se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

Opinión: Criterios

A: No hay irregularidad ni tampoco desviación local del espesor.

B: Hay una ligera irregularidad, pero no hay desviación local del espesor.

C: Hay una ligera irregularidad y una ligera desviación local del espesor, pero la película se puede utilizar en la práctica.

D: Hay una grave irregularidad y una gran desviación local del espesor.

F: La película tiene un desgarro.

La película de este Ejemplo después del estiramiento no tiene irregularidades o ninguna desviación local del espesor y, por tanto, se considera A.

Las propiedades físicas y similares del EVOH modificado (C) así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen en las Tablas 1 y 2 respectivamente.

Ejemplo 2

Se obtuvo un EVOH modificado (C) con una MFR de 3 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) y un contenido de unidad estructural (I) de un 3% molar mediante extrusión en las mismas condiciones que el Ejemplo 1, salvo que se cambió, con respecto al Ejemplo 1, la velocidad de alimentación del EVOH (A) desde el orificio de alimentación de resina de C1 a 16 kg/h y la velocidad de alimentación del 1,2-epoxibutano desde la entrada de compresión de C9 a 1,2 kg/h.

Con el EVOH modificado (C) así obtenido se produjeron películas monocapa y multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se midieron para estas películas la velocidad de transmisión de oxígeno, la velocidad de transmisión de gas dióxido de carbono, el módulo de Young, la resistencia a la tracción en producción, el alargamiento a la tracción en rotura, así como la turbidez y se evaluaron su resistencia a la flexión y capacidad de estiramiento. Las propiedades físicas y similar del EVOH modificado (C) así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen respectivamente en las Tablas y 2.

Ejemplo 3

Se obtuvo un EVOH modificado (C) con una MFR de 2,8 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) y un contenido de unidad estructural (I) de un 5% molar mediante extrusión en las mismas condiciones que el Ejemplo 1, salvo que se cambió, con respecto al Ejemplo 1, la velocidad de alimentación del EVOH (A) desde el orificio de alimentación de resina de C1 a 16 kg/h y la alimentación de epoxipropano en lugar de 1,2-epoxibutano como compuesto epoxi monofuncional con un peso molecular no superior a 500 a una velocidad de 2,4 kg/h desde la entrada de compresión de C9.

Con el EVOH modificado (C) así obtenido se produjeron películas monocapa y multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se midieron para estas películas la velocidad de transmisión de oxígeno, velocidad de transmisión de gas dióxido de carbono, módulo de Young, resistencia a la tracción en la producción, alargamiento a la tracción en la rotura así como la turbidez y se evaluaron su resistencia a la flexión y la capacidad de estiramiento. Las propiedades físicas y similares del EVOH modificado (C) así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen respectivamente en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 4

Se obtuvo un EVOH modificado (C) con una MFR de 1,8 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) mediante extrusión en las mismas condiciones que el Ejemplo 1, salvo que se cambió, con respecto al Ejemplo 1, la velocidad de alimentación del EVOH (A) desde el orificio de alimentación de resina de C1 a 15 kg/h y la alimentación de glicidol en lugar de 1,2-epoxibutano como compuesto epoxi monofuncional con un peso molecular no superior a 500 a una velocidad de 2,5 kg/h desde la entrada de compresión de C9.

La estructura química del EVOH modificado (C) así obtenido, modificado con glicidol se determinó mediante la trifluoroacetilación del EVOH modificado (C) y sometiéndolo después a las mediciones de la NMR de acuerdo con los siguientes procedimientos. En ese momento, se prepararon los compuestos modelo que se muestran más abajo y los picos en el gráfico de medida NMR del EVOH modificado (C) se compararon con los gráficos NMR de los compuestos modelo.

(1) Trifluoroacetilación y medidas NMR del EVOH modificado (C)

El copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) preparado anteriormente se pulverizó con un tamaño de partícula no superior a 0,2 mm y 1 g de este polvo se colocó en un matraz de tipo ovalado de 100 ml. Además, se añadieron 20 g de diclorometano y 10 g de anhídrido trifluoroacético y se agitó a temperatura ambiente. Cuando había transcurrido una hora desde el inicio de la agitación, el polímero se disolvió completamente. Después de otra agitación durante una hora desde la disolución completa del polímero, se retiró el disolvente en un evaporador rotativo. El copolímero de etileno-alcohol vinílico trifluoroacetilado modificado resultante (C) se disolvió a una concentración de 2 g/l en un disolvente mixto de cloroformo deuterizado y anhídrido trifluoroacético (cloroformo deuterizado/anhídrido trifluoroacético = 2/1 (relación en peso)) y se sometió a ¹H-NMR a 500 MHz utilizando tetrametilsilano como estándar interno. El gráfico de medidas NMR obtenido se muestra en la Fig. 6.

(2) Síntesis de 3-isopropoxi-1,2-propanodiol

En un matraz separable de 3 l provisto de agitador y condensador, se introdujeron 1.200 g de isopropanol. A continuación se añadieron 4,6 g de sodio y se calentó a 80°C para su disolución. Tras la disolución completa del sodio, se cargaron gota a gota 300 g de glicidol a 80°C durante 1 hora. A la finalización del gota a gota se agitó durante 3 horas. Después, se interrumpió la agitación y se enfrió la mezcla a temperatura ambiente. En ese momento, la mezcla se separó en una capa superior y una capa inferior. La capa superior se aisló y concentró mediante un evaporador. Además, se obtuvo mediante destilación 3-isopropoxi-1,2-propanodiol (punto de ebullición: 60°C/2 mmHg) a presión reducida. El 3-isopropoxi-1,2-propanodiol así obtenido es un compuesto modelo cuando una molécula de glicidol se somete a reacción con un grupo hidroxilo de EVOH.

(3) Síntesis y medidas NMR del 1-isopropoxi-2,3-ditrifluoroacetoxipropano

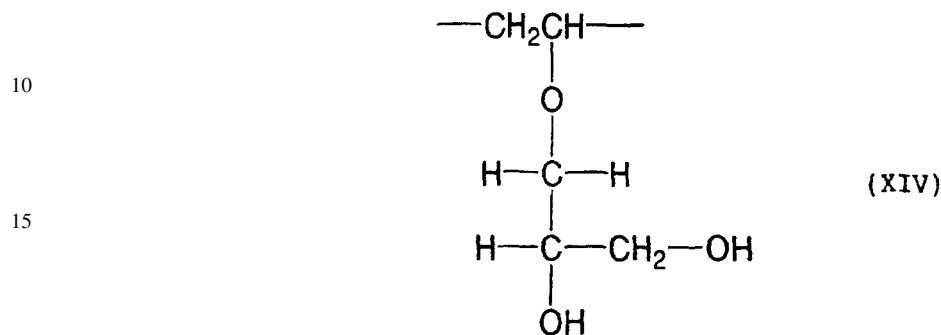
Tras haber introducido 270 mg del 3-isopropoxi-1,2-propanodiol preparado anteriormente y 5 g de diclorometano en un matraz de tipo ovalado de 20 ml, se añadieron 1,7 g de anhídrido trifluoroacético. Después de agitar a temperatura ambiente durante una hora, se eliminó el disolvente utilizando un evaporador rotativo. El 1-isopropoxi-2,3-ditrifluoroacetoxipropano resultante se sometió a ¹H-NMR a 500 MHz empleando, como disolvente, un disolvente mixto de cloroformo deuterizado y anhídrido trifluoroacético (cloroformo deuterizado/anhídrido trifluoroacético = 2/1 (relación en peso)). El gráfico NMR obtenido se muestra en la Fig. 7.

(4) Análisis del gráfico de mediciones NMR

Como es obvio a partir de la comparación de la Fig. 6 y la Fig. 7, el ¹H-NMR del compuesto modelo 1-isopropoxi-2,3-ditrifluoroacetoxipropano y el ¹H-NMR del EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 4 tenían señales características comunes a $\delta = 3,5\text{--}3,9$ ppm, $4,5\text{--}4,8$ ppm y $5,3\text{--}5,5$ ppm. Cuando se compara el compuesto modelo 1-

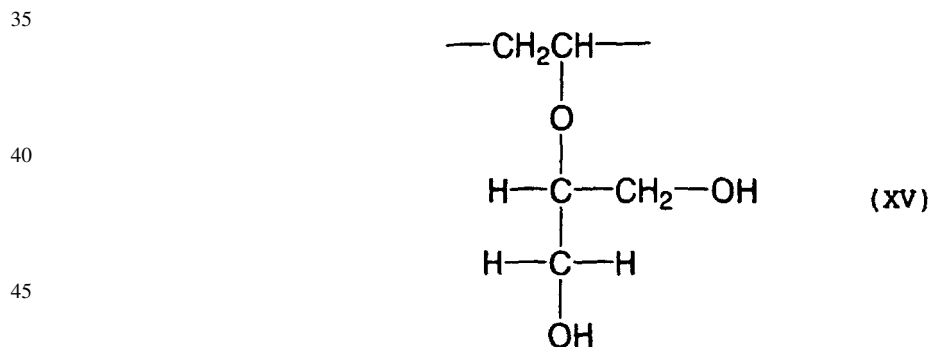
ES 2 337 346 T3

isopropoxi-2,3-ditrifluoroacetoxipropano con el EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 4, la relación entre el valor integral de la señal a $\delta = 3,5-3,9$ ppm y el valor integral de la señal a $\delta = 4,5-4,8$ ppm era de aproximadamente 3:2 para ambos compuestos, lo que coincidía perfectamente en cuanto a la relación. Los hechos descritos anteriormente demuestran claramente que el EVOH modificado (C) obtenido en el Ejemplo 4 tiene la unidad estructural (XIV) que se muestra a continuación.



En cuanto a la estructura química en el EVOH modificado (C), modificado con glicidol, se determinó el contenido de cada unidad estructural que se muestra a continuación.

- w: Contenido en etileno (% molar):
- x: Contenido (% molar) en unidad de alcohol vinílico no modificado
- y: Unidad estructural (% molar) representada por la fórmula (XIV) mostrada anteriormente
- z: Unidad estructural (% molar) representada por la fórmula (XV) mostrada más abajo.



Existen las relaciones representadas por las siguientes ecuaciones (5)-(8) para los w a z definidos anteriormente.

$$4w + 2x + 2y + 2z = A \quad (5)$$

$$4z = B \quad (6)$$

$$2y = C \quad (7)$$

$$x + y = D \quad (8)$$

Se debe observar que en las ecuaciones (5)-(8), cada A a D es un valor integral de la(s) señal(es) detectada(s) en el rango mostrado más abajo en las mediciones $^1\text{H-NMR}$ del EVOH modificado (C).

ES 2 337 346 T3

A: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 1,1-2,4$ ppm

B: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 4,2-4,5$ ppm

5 C: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 4,5-4,8$ ppm

D: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 4,8-5,6$ ppm

10 A partir de las ecuaciones (5)-(8), el contenido en etileno del EVOH modificado (C) se determina como sigue:

Contenido en etileno (% molar) del EVOH modificado (C)

15
$$= \{w / (w + x + y + z)\} \times 100$$

$$= \{(2A - B - 4D) / (2A + B + 4D)\} \times 100$$

20

De forma similar, el contenido en unidad estructural (I) del EVOH modificado (C) se determina como sigue:

25 Contenido (% molar) de unidad estructural (I) en el EVOH modificado (C)

$$= \{(y + z) / (w + x + y + z)\} \times 100$$

30

$$= \{(2B + 4C) / (2A + B + 4D)\} \times 100$$

35 El EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 4 tenía un contenido en etileno del 32% molar y un contenido en unidad estructural (I) del 5% molar.

40 Con el EVOH modificado (C) así obtenido se produjeron películas monocapa y multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se midieron para estas películas la velocidad de transmisión de oxígeno, velocidad de transmisión de gas dióxido de carbono, módulo de Young, resistencia a la tracción en la producción, alargamiento a la tracción en la rotura, así como la turbidez y se evaluó su resistencia a la flexión y capacidad de estiramiento. Las propiedades físicas y similares del EVOH modificado (C) así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen respectivamente en las Tablas 1 y 2.

45 Ejemplo 5

100 partes en peso de gránulos hidratados (contenido en agua: un 130% (base seca)) de un copolímero de etileno-alcohol vinílico con un contenido en etileno del 44% molar, un grado de saponificación del 99,6% y una viscosidad intrínseca de 0,0855 l/g se sumergieron y agitaron en 370 partes en peso de una solución acuosa que contenía ácido acético y dihidrogenofosfato de potasio en cantidades de 0,12 g/l y 0,044 g/l, respectivamente, a 25°C durante 6 horas. Los gránulos obtenidos se secaron a 105°C durante 20 horas, lo que resultó en gránulos secos de EVOH. Los gránulos secos de EVOH tenían un contenido en potasio de 8 ppm (en términos del elemento metálico), un contenido en ácido acético de 62 ppm, un contenido en compuesto de ácido fosfórico de 20 ppm (en términos del grupo fosfato) y un contenido en sal de metal alcalinotérreo de 0 ppm. Además, los gránulos secos tenían una MFR de 12 g/10 minutos (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g). El EVOH así obtenido se empleó como EVOH (A). Además, se utilizó glicidol como compuesto epoxi monofuncional (B).

60 Mediante una extrusora TEM-35BS ($\varnothing$ de 37 mm, L/D = 52,5) fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd., se dispuso un montaje de tornillos, venteos y una entrada de compresión tal como se muestra en la Fig. 1. El barril C1 se enfrió con agua. Los barriles C2-C3 se establecieron a 200°C y los barriles C4-C15 se fijaron a 240°C. La extrusora funcionó a una velocidad de rotación de los tornillos de 400 rpm. Se alimentó el EVOH (A) desde un orificio de alimentación de resina de C1 a una velocidad de 15 kg/h y se fundió. Después, se eliminaron el agua y el oxígeno a través del venteo 1 y se suministro glicidol por una entrada de compresión de C9 a una velocidad de 2,5 kg/h (presión durante la alimentación: 7 MPa). A continuación, se retiró el glicidol no reaccionado por venteo 2, produciendo un EVOH modificado (C) que comprendía un EVOH modificado (C) con una MFR de 1,6 g/10 minutos (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g) y un contenido en unidad estructural (I) del 6% molar.

Con el EVOH modificado (C) así obtenido se produjeron películas monocapa y multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se midieron para estas películas la velocidad de transmisión de oxígeno, velocidad de transmisión de gas dióxido de carbono, módulo de Young, resistencia a la tracción en la producción, alargamiento a la tracción en la rotura, así como la turbidez y se evaluaron su resistencia a la flexión y la capacidad de estiramiento. Las propiedades físicas y similares del EVOH modificado (C) así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen respectivamente en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 6

Se obtuvo una solución mixta mediante la mezcla de 28 partes en peso de monohidrato de acetilacetato de zinc y 957 partes en peso de 1,2-dimetoxietano. A la solución mixta resultante se añadieron 15 partes en peso de ácido trifluorometanosulfónico bajo agitación, produciendo una solución que contenía un catalizador (D). En otras palabras, se preparó una solución en la que 1 mol de ácido trifluorometanosulfónico se mezcló por cada 1 mol de monohidrato de acetilacetato de zinc.

100 partes en peso de gránulos hidratados (contenido en agua: un 130% (base seca)) de un copolímero de etileno-alcohol vinílico con un contenido en etileno del 32% molar, un grado de saponificación del 99,6% y una viscosidad intrínseca de 0,0882 l/g se sumergieron y agitaron en 370 partes en peso de una solución acuosa que contenía ácido acético y dihidrogenofosfato de potasio en cantidades de 0,1 g/l y 0,044 g/l, respectivamente, a 25°C durante 6 horas. Los gránulos obtenidos se secaron a 105°C durante 20 horas, lo que resultó en gránulos secos de EVOH. Los gránulos secos de EVOH tenían un contenido en potasio de 8 ppm (en términos de elemento metálico), un contenido en ácido acético de 53 ppm, un contenido en compuesto de ácido fosfórico de 20 ppm (en términos de radical fosfato) y un contenido en sal de metal alcalinotérreo (sal de Mg o sal de Ca) de 0 ppm. Además, los gránulos secos tenían una MFR de 8 g/10 minutos (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g). El EVOH así obtenido se empleó como EVOH (A). Además, se utilizó epoxipropano como compuesto epoxi monofuncional (B) con un peso molecular no superior a 500.

Mediante una extrusora TEM-35BS ($\varnothing$ de 37 mm, L/D = 52,5) fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd., se dispuso un montaje de tornillos, venteos y entradas de compresión tal como se muestra en la Fig. 2. El barril C1 se enfrió con agua. Los barriles C2-C15 se establecieron a 200°C. La extrusora funcionó a una velocidad de rotación de los tornillos de 250 rpm. Se alimentó el EVOH (A) desde un orificio de alimentación de resina de C1 a una velocidad de 11 kg/h. La presión interna en el venteo 1 se redujo a 60 mmHg. Se alimentaron el epoxipropano y la solución del catalizador (D) preparado por medio del método mencionado anteriormente a través de una entrada de compresión de C8 después de la mezcla de los mismos, de modo tal que el epoxipropano y la solución de catalizador fueron alimentados a velocidades de 1,5 kg/h y 0,22 kg/h, respectivamente (presión durante la alimentación: 3 MPa). Posteriormente, se eliminó el epoxipropano no reaccionado por venteo 2 bajo presión atmosférica y después se añadió una solución acuosa de trihidrato de etilendiaminatetraacetato de trisodio con una concentración del 8,2% en peso, como desactivador de catalizador (E), a través de una entrada de compresión 2 de C13 a una velocidad de 0,11 kg/h.

La relación de mezcla de los compuestos epoxi monofuncionales (B) durante la operación de amasado por fusión fue de 13,6 partes en peso por cada 100 partes en peso del EVOH (A). Se añadió el catalizador (D) en una cantidad de 2 μ mol/g, en términos de número molar del ión metálico con respecto al peso del EVOH (A). La relación (E/D) entre el número molar del desactivador de catalizador (E) y el número molar del ión de metal contenido en el catalizador (D) fue de 1.

La presión interna en el venteo 3 se redujo a 20 mmHg y se eliminó así la humedad. Se obtuvo así un EVOH modificado (C). El EVOH modificado (C) obtenido tenía una MFR de 7 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) y un punto de fusión de 132°C. El contenido en ión zinc fue de 120 ppm (1,9 μ mol/g) y el contenido en sal de metal alcalino fue de 138 ppm (5,9 μ mol/g) en términos de elementos metálicos [sodio: 130 ppm (5,7 μ mol/g); potasio: 8 ppm (0,2 μ mol/g)]. El contenido en ión de ácido trifluorometanosulfónico fue de 280 ppm (1,9 μ mol/g). El contenido en ión de metal alcalino fue 3,1 veces (en relación molar) el ión ácido trifluorometanosulfónico.

La estructura química del EVOH modificado (C) así obtenido, modificado con epoxipropano, se determinó mediante la trifluoroacetilación del EVOH modificado (C) y sometiénolo después a NMR de acuerdo con los siguientes procedimientos.

El EVOH modificado (C) preparado anteriormente se pulverizó con un tamaño de partícula no superior a 0,2 mm y 1 g de este polvo se colocó en un matraz de tipo ovalado de 100 ml. Además, se añadieron 20 g de diclorometano y 10 g de anhídrido trifluoroacético y se agitó a temperatura ambiente. Cuando había transcurrido ya una hora desde el inicio de la agitación, el EVOH modificado (C) se disolvió completamente. Después de otra agitación durante una hora desde la disolución completa del EVOH modificado (C), se eliminó el disolvente en un evaporador rotativo. El EVOH trifluoroacetilado modificado resultante (C) se disolvió a una concentración de 2 g/l en un disolvente mixto de cloroformo deuterizado y anhídrido trifluoroacético (cloroformo deuterizado/anhídrido trifluoroacético = 2/1 (relación de peso)) y se sometió a ¹H-NMR a 500 MHz utilizando tetrametilsilano como estándar interno. El gráfico NMR se muestra en la Fig. 8.

En cuanto a la estructura química en el EVOH modificado (C), modificado con epoxipropano, se determinó el contenido de cada unidad estructural mostrado más adelante.

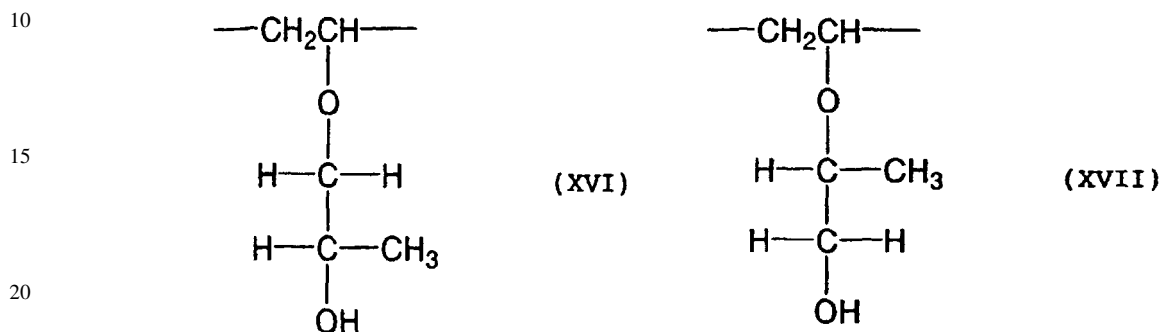
ES 2 337 346 T3

w: Contenido en etileno (% molar):

x: Contenido (% molar) en unidad de alcohol vinílico no modificado

5 y: Unidad estructural (% molar) representada por la fórmula (XVI) mostrada más abajo

z: Unidad estructural (% molar) representada por la fórmula (XVII) mostrada más abajo.



25 Existen las relaciones representadas por las siguientes ecuaciones (9)-(12) para los w a z definidos anteriormente.

$$4w + 2x + 5y + 5z = A \quad (9)$$

30

$$3y + 2z = B \quad (10)$$

35

$$2z = C \quad (11)$$

$$x + y = D \quad (12)$$

40 Se debe observar que en las ecuaciones (9)-(12) cada A a D es un valor integral de la(s) señal(es) detectada(s) en el rango mostrado más abajo en las medidas ¹H-NMR del EVOH modificado (C).

A: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 1,1-2,5$ ppm

45 B: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 3,1-4$ ppm

C: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 4,1-4,6$ ppm

D: Valor integral de la(s) señal(es) de $\delta = 4,8-5,6$ ppm

50

A partir de las ecuaciones (9)-(12), el contenido en etileno del EVOH modificado (C) se determina como sigue:

55 **Contenido en etileno (% molar) del EVOH modificado (C)**

$$= \{w / (w + x + y + z)\} \times 100$$

60

$$= \{(2A - 2B - 3C - 4D) / (2A - 2B + C + 4D)\} \times 100$$

65

ES 2 337 346 T3

De forma similar, el contenido en unidad estructural (I) del EVOH modificado (C) se determina como sigue:

Contenido (% molar) de unidad estructural (I) en el EVOH modificado (C)

$$= \{(y + z) / (w + x + y + z)\} \times 100$$

$$= \{(8B + 4C) / (6A - 6B + 3C + 12D)\} \times 100$$

El EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 6 tenía un contenido en etileno del 32% molar y un contenido en unidad estructural (I) del 5,5% molar.

Con el EVOH modificado (C) así obtenido se produjeron películas monocapa y multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se midieron para estas películas la velocidad de transmisión de oxígeno así como la turbidez y se evaluaron su resistencia a la flexión y estirabilidad. Las propiedades físicas y similares del EVOH modificado (C), así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen respectivamente en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 7

En una bolsa de polietileno se introdujeron 5 kg de gránulos de un EVOH con un contenido en etileno del 44% molar, un grado de saponificación del 99,8%, una viscosidad intrínseca de 0,096 l/g y una MFR de 5 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) {contenido en ácido acético: 53 ppm, contenido en sodio: 1 ppm en términos de elemento metálico, contenido en potasio: 8 ppm en términos de elemento metálico, contenido en compuesto de ácido fosfórico: 20 ppm en términos del grupo fosfato}. Después, se preparó una solución acuosa mediante la disolución de 27,44 g (0,125 mol) de dihidrato de acetato de zinc y 15 g (0,1 mol) de ácido trifluorometanosulfónico en 500 g de agua. Se añadió la solución acuosa al EVOH en una bolsa. El EVOH, al que se había añadido una solución de catalizador de la forma descrita anteriormente, se calentó a 90°C durante 5 horas bajo agitación ocasional, estando cerrada la boca de la bolsa. Así, el EVOH se impregnó con la solución de catalizador. El EVOH resultante se secó a 90°C al vacío para producir un EVOH que incluía un catalizador (D) que contenía un ión zinc.

Como EVOH (A) se utilizó una mezcla obtenida por mezcla en seco de 10 partes en peso del EVOH que incluía un catalizador (D) conteniendo el ión zinc con 90 partes en peso del EVOH con un contenido en etileno del 44% molar, un grado de saponificación del 99,8% y una MFR de 5 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) {contenido en ácido acético: 53 ppm, contenido en sodio: 1 ppm en términos de elemento metálico, contenido en potasio: 8 ppm en términos de elemento metálico, contenido en compuesto de ácido fosfórico: 20 ppm en términos del grupo fosfato}. Además, se utilizó 1,2-epoxibutano como compuesto epoxi monofuncional (B) con un peso molecular no superior a 500.

Mediante una extrusora TEM-35BS (Ø de 37 mm, L/D = 52,5) fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd., se dispuso un montaje de tornillos, venteos y una entrada de compresión tal como se muestra en la Fig. 2. El barril C1 se enfrió con agua. Los barriles C2-C3 se establecieron a 200°C y los barriles C4-C15 se fijaron a 220°C. La extrusora funcionó a una velocidad de rotación de los tornillos de 200 rpm. Se alimentó el EVOH (A) que comprendía la mezcla combinada en seco y que contenía el catalizador (D) desde un orificio de alimentación de resina de C1 a una velocidad de 11 kg/h. Después, la presión interna en el venteo 1 se redujo a 60 mmHg y se alimentó el epoxibutano a través de una entrada de compresión de C8 a una velocidad de 2,5 kg/h (presión durante la alimentación: 3,5 MPa). La presión interna en el venteo 2 se redujo a 200 mmHg para eliminar el epoxibutano no reaccionado. Se añadió una solución acuosa de trihidrato de etilendiaminatetraacetato de trisodio con una concentración del 8,2% en peso a través de una entrada de compresión 2 de C13 a una velocidad de 0,14 kg/h.

La relación de mezcla de los compuestos epoxi monofuncionales (B) durante la operación de amasado por fusión fue de 22,7 partes en peso por cada 100 partes en peso del EVOH (A). Se añadió el catalizador (D) en una cantidad de 2,5 µmol/g, en términos de número molar del ión de metal con respecto al peso del EVOH (A). La relación (E/D) entre el número molar del desactivador de catalizador (E) y el número molar del ión de metal contenido en el catalizador (D) fue de 1.

La presión interna en el venteo 3 se redujo a 20 mmHg y se eliminó por este medio la humedad. Se obtuvo así un EVOH modificado (C). El EVOH modificado (C) mencionado anteriormente obtenido tenía una MFR de 5 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) y un punto de fusión de 109°C. El contenido en ión zinc fue de 150 ppm (2,3 µmol/g) y el contenido en sal de metal alcalino fue de 168 ppm (7,1 µmol/g) en términos de elementos metálicos [sodio: 160 ppm (6,9 µmol/g); potasio: 8 ppm (0,2 µmol/g)]. El contenido en ión de ácido trifluorometanosulfónico fue de 270 ppm (1,8 µmol/g). El contenido en ión de metal alcalino fue 3,9 veces (en la relación molar) el ión ácido trifluorometanosulfónico.

ES 2 337 346 T3

El EVOH modificado (C) así obtenido tenía un contenido en etileno del 44% molar y un contenido en unidad estructural (I) del 7% molar.

Con el EVOH modificado (C) así obtenido se produjeron películas monocapa y multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se midieron para estas películas la velocidad de transmisión de oxígeno así como la turbidez y se evaluaron su resistencia a la flexión y estirabilidad. Las propiedades físicas y similares del EVOH modificado (C) así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen respectivamente en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 8

Se obtuvo un EVOH que incluía un catalizador que contenía el ión ytrio realizando las mismas operaciones en el Ejemplo 7, excepto que se utilizaron 42,26 g (0,125 mol) de tetrahidrato de acetato de ytrio en lugar de 27,44 g (0,125 mol) de dihidrato de acetato de zinc.

Se obtuvo un EVOH modificado (C) de la misma forma que en el Ejemplo 7, salvo que se utilizó el EVOH preparado más arriba que incluía un catalizador que contenía el ión ytrio. En ese momento, la relación de mezcla de los compuestos epoxi monofuncional (B) era de 22,7 partes en peso por cada 100 partes en peso del EVOH (A). Se añadió el catalizador (D) en una cantidad de 2,5 $\mu\text{mol/g}$ en términos de número molar del ión metálico con respecto al peso del EVOH (A). La relación (E/D) entre el número molar del desactivador de catalizador (E) y el número molar del ión metálico contenido en el catalizador (D) fue de 1.

El EVOH modificado (C) mencionado anteriormente tenía una MFR de 6 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) y un punto de fusión de 147°C. El contenido en ión ytrio era de 210 ppm (2,4 $\mu\text{mol/g}$) y el contenido en sal de metal alcalino era de 178 ppm (7,5 $\mu\text{mol/g}$) en términos de los elementos metálicos [sodio: 170 ppm (7,3 $\mu\text{mol/g}$); potasio: 8 ppm (0,2 $\mu\text{mol/g}$)]. El contenido en ión ácido trifluorometanosulfónico era de 290 ppm (1,9 $\mu\text{mol/g}$). El contenido en ión de metal alcalino fue 3,9 veces (en la relación molar) el ión ácido trifluorometanosulfónico. El EVOH modificado (C) mencionado anteriormente tenía un contenido en etileno del 44% molar y un contenido en unidad estructural (I) del 2,3% molar.

Con el EVOH modificado (C) así obtenido se produjeron películas monocapa y multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se midieron para estas películas la velocidad de transmisión de oxígeno así como la turbidez y se evaluaron su resistencia a la flexión y estirabilidad. Las propiedades físicas y similares del EVOH modificado (C) así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen respectivamente en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 9

Se obtuvo un EVOH modificado (C) de la misma forma que en el Ejemplo 6, salvo que se interrumpió la alimentación de la solución de catalizador (D) y de la solución acuosa del desactivador de catalizador. El EVOH (C) tenía una MFR de 3,7 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g), un contenido en ión zinc de 0 ppm y el contenido en sal de metal alcalino era de 8 ppm (era todo potasio) en términos de elementos metálicos. El contenido en ión ácido trifluorometanosulfónico era de 0 ppm. El EVOH modificado (C) resultante tenía un contenido en etileno del 32% molar y un contenido en unidad estructural (I) del 1,8% molar.

Con el EVOH modificado (C) así obtenido se produjeron películas monocapa y multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se midieron para estas películas la velocidad de transmisión de oxígeno así como la turbidez y se evaluaron su resistencia a la flexión y estirabilidad. Las propiedades físicas y similares del EVOH modificado (C) así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen respectivamente en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 10

Se obtuvo un EVOH modificado (C) de la misma forma que en el Ejemplo 7, salvo que no se utilizó ningún catalizador (D) ni tampoco ningún desactivador de catalizador (E).

El EVOH modificado (C) tenía una MFR de 1,8 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g), un contenido en ión zinc de 0 ppm y el contenido en sal de metal alcalino era de 15 ppm (sodio: 5 ppm; potasio: 10 ppm) en términos de los elementos metálicos. El contenido en ión ácido trifluorometanosulfónico era de 0 ppm. El EVOH modificado (C) resultante tenía un contenido en etileno del 44% molar y un contenido en unidad estructural (I) del 1,5% molar.

Con el EVOH modificado (C) así obtenido se produjeron películas monocapa y multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se midieron para estas películas la velocidad de transmisión de oxígeno así como la turbidez y se evaluaron su resistencia a la flexión y estirabilidad. Las propiedades físicas y similares del EVOH modificado (C) así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen respectivamente en las Tablas 1 y 2.

ES 2 337 346 T3

Ejemplo Comparativo 1

100 partes en peso de gránulos hidratados (contenido en agua: un 130% (base seca)) de un EVOH con un contenido en etileno del 32% molar, un grado de saponificación del 99,6% y una viscosidad intrínseca de 0,0959 l/g se sumergieron y agitaron en 370 partes en peso de una solución acuosa que contenía ácido acético y dihidrogenofosfato de potasio en cantidades de 0,1 g/l y 0,044 g/l, respectivamente, a 25°C durante 6 horas. Los gránulos obtenidos se secaron a 105°C durante 20 horas, lo que resultó en gránulos secos de EVOH. Los gránulos secos de EVOH tenían un contenido en potasio de 8 ppm (en términos del elemento metálico), un contenido en ácido acético de 53 ppm, un contenido en compuesto de ácido fosfórico de 20 ppm (en términos del grupo fosfato) y un contenido en sal de metal alcalinotérrico de 0 ppm. Además, los gránulos secos tenían una MFR de 4,5 g/10 minutos (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g).

Se produjeron películas monocapa y multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que se utilizó el EVOH no modificado (A) mencionado anteriormente en lugar del EVOH modificado (C) empleado en el Ejemplo 1. Se midieron para estas películas la velocidad de transmisión de oxígeno, la velocidad de transmisión de gas dióxido de carbono, el módulo de Young, la resistencia a la tracción en la producción, el alargamiento a la tracción en la rotura así como la turbidez y se evaluó su capacidad de estiramiento.

Además, se evaluó la resistencia a la flexión de la forma descrita a continuación. Con los gránulos del EVOH no modificado (A) mencionado anteriormente y una máquina formadora de película que comprendía una extrusora de Ø de 40 mm y una matriz de tipo en T, se llevó a cabo la formación de la película a una temperatura de extrusión de 180-210°C y una temperatura de la matriz en T de 210°C para producir una película de 25 µm de espesor. Posteriormente, se prepararon cuarenta películas monocapa compuestas por el EVOH preparado anteriormente y se cortaron en tiras de 21 cm x 30 cm. Después del acondicionamiento de la humedad a 20°C y una RH del 65% durante 5 días, cada película recortada se dobló 25 veces, 30 veces, 35 veces, 40 veces, 50 veces, 60 veces, 80 veces o 100 veces utilizando un Probador de Flexión de Gelbo fabricado por Rigaku Kogyo Co., Ltd., de acuerdo con ASTM F392-74. Después se midió el número de poros en la película. Para cada uno de los números de pliegues, se realizaron las medidas cinco veces y se utilizó el promedio de las mismas como número de poros. Las mediciones anteriores se trazaron con los números de pliegues (P) en abscisa frente al número de poros (N) en ordenada. El número de pliegues según el cual se forma un poro (Np1) se determina por extrapolación. El Np1 de esta película de comparación en cuestión fue de 34 veces.

Las propiedades físicas y similares del EVOH (A) y los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen respectivamente en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo Comparativo 2

100 partes en peso de gránulos hidratados (contenido en agua: un 130% (base seca)) de un EVOH con un contenido en etileno del 44% molar, un grado de saponificación del 99,6% y una viscosidad intrínseca de 0,0948 l/g se sumergieron y agitaron en 370 partes en peso de una solución acuosa que contenía ácido acético y dihidrogenofosfato de potasio en cantidades de 0,12 g/l y 0,044 g/l, respectivamente, a 25°C durante 6 horas. Los gránulos obtenidos se secaron a 105°C durante 20 horas, lo que resultó en gránulos secos de EVOH. Los gránulos secos de EVOH tenían un contenido en potasio de 8 ppm (en términos del elemento metálico), un contenido en ácido acético de 62 ppm, un contenido en compuesto de ácido fosfórico de 20 ppm (en términos del grupo fosfato) y un contenido en sal de metal alcalinotérrico de 0 ppm. Además, los gránulos secos tenían una MFR de 5,5 g/10 minutos (a 190°C, bajo una carga de 2.160 g).

Se produjeron películas monocapa y multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que se utilizó el EVOH no modificado (A) mencionado anteriormente en lugar del EVOH modificado (C) empleado en el Ejemplo 1. Se midieron para estas películas la velocidad de transmisión de oxígeno, la velocidad de transmisión de gas dióxido de carbono, el módulo de Young, la resistencia a la tracción en la producción, el alargamiento a la tracción en la rotura así como la turbidez y se evaluó su estirabilidad. Además, se evaluó la resistencia a la flexión de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 1. Las propiedades físicas y similares del EVOH (A) y los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen respectivamente en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo Comparativo 3

Se obtuvo un EVOH modificado (C) que comprendía un EVOH modificado con diglicidil éter de bisfenol A con una MFR de 2,5 g/10 min (a 190°C bajo una carga de 2.160 g) mediante extrusión en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, salvo que se cambió, con respecto al Ejemplo 1, la velocidad de alimentación del EVOH (A) desde el orificio de alimentación de resina de C1 por 15 kg/h y que se alimentó el diglicidil éter de bisfenol A (fabricado por Toyo Kasei Kogyo Co., Ltd.) en lugar de epoxibutano a una velocidad de 120 g/h desde la entrada de compresión de C9.

Con el EVOH modificado (C) así obtenido se produjeron películas monocapa y multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se midieron para estas películas la velocidad de transmisión de oxígeno, la velocidad de transmisión de gas dióxido de carbono, el módulo de Young, la resistencia a la tracción en la producción, el alargamiento a la tracción en la rotura así como la turbidez y se evaluaron su resistencia a la flexión y estirabilidad. Las propiedades físicas y similares del EVOH modificado (C) así como los resultados de la evaluación y similares de la película se resumen respectivamente en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo Comparativo 4

Se llevó a cabo una extrusión en las mismas condiciones que en el Ejemplo Comparativo 3, salvo que se cambió la velocidad de alimentación del diglicidil éter de bisfenol A desde la entrada de compresión de C9 por 600 g/h. Sin embargo, durante la reacción, la gelificación de la resina en la extrusora imposibilitó la extrusión de la misma.

Tabla 1

	Método para la producción de EVOH modificado (C)					Características del EVOH modificado (C) *1)			
	MFR EVOH (A) (g/10 min)	Compuesto epoxi (B)	Cantidad de (B) *2) (partes en peso)	ión met. del catalizador (D)	Temperatura de amasado por fusión (°C)	Cont. en etileno (% molar)	Cont. en unid. estruc. (l) (% molar)	P. fus. (°C)	MFR (g/10 min)
Ejp. 1	8	1,2-epoxibutano	22,7	No catalizador	240	32	4,8	141	2,5
Ejp. 2	8	1,2-epoxibutano	7,5	No catalizador	240	32	3	155	3
Ejp. 3	8	epoxipropano	15,0	No catalizador	240	32	5	135	2,8
Ejp. 4	8	gGlicidol	16,7	No catalizador	240	32	5	135	1,8
Ejp. 5	12	glicidol	16,7	No catalizador	240	44	6	127	1,6
Ejp. 6	8	epoxipropano	13,6	ión zinc	200	32	5,5	132	7
Ejp. 7	5	1,2-epoxibutano	22,7	ión zinc	220	44	7	109	5

Ejp. 8	5	1,2-epoxibutano	22,7	ión ytrio	220	44	2,3	147	6
Ejp. 9	8	epoxipropano	13,6	No catalizador	200	32	1,8	168	3,7
Ejp. 10	5	1,2-epoxibutano	22,7	No catalizador	220	44	1,5	155	1,8
Ejp. comp. 1	4,5	No amasado por fusión con compuestos epoxi (B)				32	0	183	4,5
Ejp.com p. 2	5,5	No amasado por fusión con compuestos epoxi (B)				44	0	165	5,5
Ejp.com p. 3	8	*3)	0,8	No catalizador	240	32	-*4)	-	2,5
Ejp.com p. 4	8	*3)	4,0	No catalizador	240	Se obtuvo EVOH no modificado (C)			
*1) En los Ejemplos Comparativos 1 y 2, se muestran los valores para EVOH (A).									
*2) La cantidad de compuesto epoxi (B) se indica en partes en peso por cada 100 partes en peso de EVOH (A).									
*3) Diglicidil éter de Bisfenol A.									
*4) No medido									

Tabla 2

	Velocidad transmisión oxígeno *1)	Velocidad transmisión CO ₂ gas*1)	Módulo de Young (kgf/mm ²)	Resistencia a tracción en producción (kgf/mm ²)	Alargamiento a la tracción en la rotura (%)	Turbidez (%)	Resistencia a la flexión (Np1) *2)	Estirabilidad
Ejp. 1	2,5	11	46	5,3	278	0,1	160	A
Ejp. 2	1	4,4	98	6,0	254	0,1	110	C
Ejp. 3	1,2	5,4	53	5,5	283	0,1	150	A
Ejp. 4	0,7	3,7	22	3,1	292	0,1	180	A
Ejp. 5	2,7	13	15	3,4	336	0,1	220	A
Ejp. 6	1,5	-*3)	-	-	-	0,1	160	A
Ejp. 7	10	-	-	-	-	0,1	300	A
Ejp. 8	3	-	-	-	-	0,1	120	B
Ejp. 9	0,7	-	-	-	-	0,1	80	C
Ejp. 10	2,7	-	-	-	-	0,1	90	C
Ejp.comp. 1	0,3	1,8	205	7,9	191	0,4	34	E
Ejp.comp. 2	1,5	6,2	145	7,0	224	0,3	47	E
Ejp.comp. 3	1	4,7	211	8,2	232	0,4	50	E
*1) Unidad: cc.20 µm/m ² .día.atm; *2) Np1: Número de pliegues hasta que se forme un poro; *3) No medido								

ES 2 337 346 T3

Tal como se muestra más arriba, los EVOHs modificados (C) que contienen una unidad estructural (I) (Ejemplos 1-10) tienen velocidades de transmisión de oxígeno incrementadas hasta cierto punto en comparación con los EVOHs no modificados (A) (Ejemplos Comparativos 1 y 2), pero mejoran mucho en su transparencia, flexibilidad, resistencia a la flexión y estirabilidad. Además, debido a que el punto de fusión disminuye, los EVOHs modificados (C) se pueden moldear por fusión a temperaturas más bajas. Por otra parte, en el Ejemplo Comparativo 3 en el que se utilizó diglicidil éter de bisfenol A, que es un compuesto epoxi polifuncional, en lugar de un compuesto epoxi monofuncional (B) con un peso molecular no superior a 500, no se obtuvieron los efectos en la mejora de la transparencia, flexibilidad, resistencia a la flexión y estirabilidad mencionados anteriormente.

En los Ejemplos 6-8 en los que se utilizó un catalizador (D), se sometieron a reacción con éxito un EVOH (A) y un compuesto epoxi monofuncional (B) con buena eficacia incluso si se amasaban por fusión a temperaturas relativamente bajas de 200-220°C y se obtuvieron con éxito EVOHs modificados (C) con grandes contenidos en unidad estructural (I). No existen casi cambios en la MFR de los EVOHs modificados (C) en comparación con la MFR de los EVOHs (A) de partida. El catalizador (D) que contiene un ión zinc (Ejemplos 6 y 7) es superior a los catalizadores (D) que contienen un ión ytrio (Ejemplo 8) al efecto de favorecer una reacción entre un EVOH y un compuesto epoxi monofuncional (B).

Por el contrario, en los Ejemplos 9 y 10 en los que se llevó a cabo un amasado por fusión a temperaturas relativamente bajas de 200-220°C y sin utilizar el catalizador (D), se obtuvieron solamente EVOHs modificados (C) con contenidos más pequeños en unidad estructural (I) en comparación con los Ejemplos 6-8 mencionados más arriba. Además, en los Ejemplos 1-5, 9 y 10 en los que no se utilizó catalizador (D) alguno, las MFRs de los EVOHs modificados (C) resultantes eran inferiores a las MFRs de los EVOHs (A) de partida.

La resistencia a la flexión, flexibilidad y estirabilidad mejoran y el punto de fusión disminuye con un incremento del contenido en unidad estructural (I). Por tanto, es posible fijar un contenido apropiado de unidad estructural (I) para cada aplicación con el objeto de equilibrar aquellas propiedades y la velocidad de transmisión de oxígeno.

Ejemplo 11

Se utilizó un “UE320” fabricado por Japan Polychem. Co., Ltd., (MFR = 0,7 g/10 min, a 190°C bajo una carga de 2.160 g) como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), “Admer NF500” fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., (MFR = 1,8 g/10 min, a 230°C-2160 g) como resina adhesiva, y el EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 1, como material barrera. Se preparó un parísón para cinco capas de tres tipos que tenía una constitución en capas LLDPE/resina adhesiva/material barrera/resina adhesiva/LLDPE, mediante una moldeadora por soplado TB-ST-6P fabricada por Suzuki Seiko-sho, Co., Ltd., al mismo tiempo que se establecía la temperatura de extrusión para cada resina y la temperatura de la matriz a 210°C. El parísón se moldeó por soplado a 15°C y se enfrió durante 20 segundos, produciendo una botella de 500 ml que comprendía un artículo moldeado por soplado multicapa. La botella tenía un espesor de capa total de 500 µm y una constitución de capas: (dentro) LLDPE/resina adhesiva/material barrera/resina adhesiva/LLDPE (fuera) = 210/20/30/20/220 µm. Se pudo moldear la botella sin ningún problema particular. Además, la botella tenía un buen aspecto.

Ejemplo 12

Se produjo una película multicapa (resina de nylon 6/material barrera/resina adhesiva/resina de LLDPE) en las condiciones que se muestran a continuación mediante el uso de una co-extrusora para cuatro capas de cuatro tipos empleando el EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 1 como material barrera. La constitución de la película comprendía 10 µm de la resina de nylon 6 (“Ube nylon 1022B” fabricada por Ube Industries, Ltd.), 20 µm del material barrera, 10 µm de la resina adhesiva (“Admer NF500” fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.) y 60 µm de la resina LLDPE (“ULTZEX 3520L” fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.).

Las condiciones de moldeo por co-extrusión son como sigue.

Constitución en capas:

Resina de nylon 6/material barrera/resina adhesiva/resina de LLDPE (espesor: 10/20/10/60 en µm).

Temperatura de extrusión de la resina de nylon 6:

C1/C2/C3/C4 = 230/240/250/250°C.

Temperatura de extrusión de la resina adhesiva:

C1/C2/C3 = 170/170/220/220°C

ES 2 337 346 T3

Temperatura de extrusión del material barrera:

$C1/C2/C3/C4 = 175/210/230/230^{\circ}\text{C}$

Temperatura de extrusión de la resina de LLDPE:

$C1/C2/C3 = 170/170/220/220^{\circ}\text{C}$

Temperatura del adaptador: 250°C

Temperatura de la matriz: 250°C

Especificaciones de la extrusora para cada una de las resinas y matriz de tipo en T:

Resina de nylon 6: extrusora de 40Ø, modelo UT-40-H (fabricada por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.)

Resina adhesiva: extrusora de 40Ø, modelo 10VSE-40-22 (fabricada por Osaka Seiki Co., Ltd.).

Material barrera: extrusora de 40Ø, modelo VSVE-40-24 (fabricada por Osaka Seiki Co., Ltd.).

Resina de LLDPE: extrusora de 65Ø, modelo 20VS-65-22 (fabricada por Osaka Seiki Co., Ltd.).

Matriz de tipo en T: extrusión para cuatro capas de cuatro tipos de 650 mm de ancho (fabricación por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.).

Temperatura del rodillo de enfriamiento: 30°C

Velocidad de estirado: 8 m/min.

Se obtuvo un recipiente termoformado mediante termoformación de la película multicapa resultante de modo tal que la resina de LLDPE pueda ir del lado interior de la capa del recipiente mediante una máquina termoformadora (R530 fabricada por Multivac Inc.). Específicamente, se obtuvo un recipiente termoformado calentando la película multicapa a una temperatura de molde de 100°C durante 2 segundos y termoformándola en una forma del molde (sólido rectangular de 130 mm de largo, 110 mm de ancho y 60 mm de profundidad) por medio de aire comprimido (presión: 5 kgf/cm^2).

El aspecto del recipiente termoformado obtenido se observó visualmente. El recipiente se estiró uniformemente sin ninguna irregularidad o desviación local del espesor. Además, tenía buena transparencia y también buen aspecto.

Ejemplo 13

Se produjo una lámina multicapa (resina de polipropileno/resina adhesiva/material barrera/resina adhesiva/resina de polipropileno) en las condiciones que se muestran a continuación mediante el uso de una co-extrusora para cinco capas de tres tipos empleando el EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 1 como material barrera. La constitución de la película comprendía $420\text{ }\mu\text{m}$ de la resina de polipropileno ("Idemitsu Polypropylene E-203G" fabricada por Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.) de las capas interior y exterior, $40\text{ }\mu\text{m}$ de la resina adhesiva ("Admer QF551" fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.) y $80\text{ }\mu\text{m}$ del material barrera de la capa central.

Se obtuvo un recipiente termoformado mediante la termoformación de la lámina multicapa resultante mediante el uso de una máquina termoformadora (máquina de moldeo profundo por estiramiento a presión bajo vacío, modelo FX-0431-3, fabricada por Asano Laboratories Co., Ltd.) en forma de una copa redonda (forma del molde: parte superior de 75 mm de Ø, parte inferior de 60 mm Ø, profundidad de 75 mm, coeficiente de estirado $S = 1,0$) a una temperatura de la lámina de 160°C por medio de aire comprimido (presión: 5 kgf/cm^2).

Las condiciones de moldeo son como sigue.

Temperatura del calentador: 400°C

Tapón: 45Ø x 65 mm

ES 2 337 346 T3

Temperatura del tapón: 150°C

Temperatura del molde: 70°C

5

El aspecto del recipiente termoformado con forma de copa obtenido se observó visualmente. El recipiente se estiró uniformemente sin ninguna irregularidad o desviación local del espesor. Además, tenía buena transparencia y también buen aspecto.

10

Ejemplo 14

Se produjo una película multicapa (resina de poliestireno/resina adhesiva/material barrera/resina adhesiva/resina de poliestireno) en las condiciones que se muestran a continuación mediante el uso de una co-extrusora para cinco capas de tres tipos empleando el EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 1 como material barrera. La constitución de la película comprendía 425 μm de la resina de poliestireno ("Idemitsu Polystyrol ET-61" fabricada por Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.) de las capas interior y exterior, 50 μm de la resina adhesiva ("Melthene M-5420" fabricada por Tosoh Corp.) y 50 μm del material barrera de la capa central.

Se obtuvo un recipiente termoformado mediante la termoformación de la lámina multicapa resultante mediante el uso de una máquina termoformadora (máquina de moldeo profundo por estiramiento a presión bajo vacío, modelo FX-0431-3, fabricada por Asano Laboratories Co., Ltd.) en forma de una copa redonda (forma del molde: parte superior de 75 mm de $\varnothing$, parte inferior de 60 mm $\varnothing$, profundidad de 75 mm, coeficiente de estirado $S = 1,0$) a una temperatura de la lámina de 150°C por medio de aire comprimido (presión: 5 kgf/cm²).

25

Las condiciones de moldeo son como sigue.

Temperatura del calentador: 400°C

30

Tapón: 45 $\varnothing$ x 65 mm

Temperatura del tapón: 120°C

Temperatura del molde: 70°C

35

El aspecto del recipiente termoformado obtenido se observó visualmente. El recipiente no tenía fisuras, ninguna irregularidad y ninguna desviación local del espesor y se había estirado uniformemente. Además, tenía buena transparencia y también buen aspecto.

40

Ejemplo 15

Se utilizó el EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 1 como material barrera, un polietileno modificado con anhídrido maleico ("Admer NF500" fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.) como resina adhesiva y un polietileno degradable en agua ("Mordakes" fabricado por Sumitomo Bakelite Co., Ltd.) como poliolefina degradable. Cada una de las resinas mencionadas anteriormente alimentó una moldeadora por co-extrusión ("M50/28D" fabricada por Leonard Co.) para la producción multicapa de tubos, obteniéndose una tubería multicapa con un diámetro exterior de 20 mm que comprendía el material barrera (capa exterior)/la capa de resina adhesiva/la poliolefina degradable (capa interior). Los espesores de la capa exterior, la capa de resina adhesiva y la capa interior en la tubería multicapa obtenida eran respectivamente de 100 μm , 50 μm y 1850 μm . La capa interior de la tubería multicapa resultante se degradó en agua haciendo pasar vapor de agua (temperatura 150°C; presión 4 kg/cm²) por la tubería multicapa durante 3 minutos. Después se midió la propiedad barrera al oxígeno de esta tubería multicapa mediante el método descrito más adelante. La propiedad barrera al oxígeno se evaluó en base al aumento de velocidad del oxígeno disuelto. Cuanto menos aumentaba la velocidad del oxígeno disuelto, mejor era la propiedad barrera al oxígeno.

55

Al hacer circular agua desde donde se había eliminado el oxígeno disuelto por medio de una columna de carga que contenía estaño metálico por la tubería resultante, se midió el aumento de velocidad del oxígeno disuelto en el agua a 70°C en las condiciones: 20°C y RH del 65%. El aumento de velocidad en $\mu\text{g/litro}\cdot\text{h}$ utilizado aquí indica que el oxígeno disuelto aumenta a una velocidad de 1 $\mu\text{g/h}$ por litro de agua en la tubería. En otras palabras, cuando V1 cc representa el volumen de agua en todo el aparato incluida la tubería, V2 cc representa el volumen de agua en la tubería y B $\mu\text{g/litro}\cdot\text{h}$ representa el aumento por unidad de tiempo en la concentración de oxígeno en el agua que circula en el aparato, el aumento de velocidad de oxígeno disuelto mencionado anteriormente (A $\mu\text{g/litro}\cdot\text{h}$) es un valor calculado a partir de $A = B (V1/V2)$.

65

La tubería multicapa tenía un aumento de velocidad de oxígeno disuelto de 25 $\mu\text{g/litro}\cdot\text{h}$, lo que demuestra una buena propiedad barrera al oxígeno.

ES 2 337 346 T3

Ejemplo 16

Se utilizó un poliuretano termoplástico basado en poliéster ("Kuramilon U-2190" fabricado por Kuraray Co., Ltd.) como elastómero de poliuretano termoplástico, el EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 1 como material barrera y una composición resinosa que comprendía 70 partes en peso de un copolímero de etileno-acetato de vinilo ("Evaflex EV-460" fabricado por DuPont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.) y 30 partes en peso de una resina adhesiva basada en un copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con anhídrido maleico ("Admer VF500" fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.) como capa sellante.

Con las resinas y la composición resinosa descritas anteriormente, se llevó a cabo una co-extrusión en las condiciones que se muestran a continuación, para producir una película multicapa que tenía una constitución en capas de elastómero de poliuretano termoplástico (50 μm)/material barrera (10 μm)/material sellante (30 μm).

Las condiciones de la polimerización son como sigue:

Constitución de las capas:

Elastómero de poliuretano termoplástico/material barrera/capa sellante (espesor 50/10/30 en μm).

Temperatura de extrusión del elastómero de poliuretano termoplástico:

C1/C2/C3 = 195/200/200°C

Temperatura de extrusión del material barrera:

C1/C2/C3 = 175/210/210°C

Temperatura de extrusión del material sellante:

C1/C2/C3 = 150/200/210°C

Temperatura de la matriz: 210°C

Especificaciones de la extrusora para cada resina y matriz de tipo en T:

Elastómero de poliuretano termoplástico:

Extrusora de 20 $\emptyset$ para uso en laboratorio, CO-EXT de tipo ME (fabricada por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.)

Material barrera:

Extrusora de 25 $\emptyset$, modelo P25-18AC (fabricada por Osaka Seiki Co., Ltd.).

Material sellante:

Extrusora de 32 $\emptyset$, modelo GT-32-A (fabricada por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.)

Matriz de tipo en T:

Extrusión para tres capas de tres tipos de 300 mm de ancho (fabricada por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.).

Temperatura del rodillo de enfriamiento: 50°C

Velocidad de estirado: 4 m/min.

ES 2 337 346 T3

La humedad de la película multicapas preparada anteriormente se acondicionó a 20°C y una RH del 65% durante 5 días. Se midieron para las dos muestras con la humedad acondicionada mencionadas más arriba las velocidades de transmisión de oxígeno utilizando un aparato MOCON OX-TRAN 2/20, fabricado por Modern Control, Inc., de acuerdo con JIS K7126 (Método de Igual Presión), en condiciones de 20°C y RH del 65% y se calculó el promedio de las mismas. La velocidad de transmisión de oxígeno de la película multicapa de este Ejemplo fue de 4,5 cc/m²·día·atm.

Después, con la película multicapa se evaluó la aptitud para el envasado superficial. En una película de dos capas, como material de cubierta 4, que comprendía una película de tereftalato de polietileno de 100 µm de espesor ("Lumirror #100" fabricado por Toray Industries, Inc.) y una película de un copolímero de etileno-acetato de vinilo de 40 µm de espesor ("Lamilon SR-L10" fabricado por Sekisui Film Nishin-ippon Co., Ltd.) laminadas conjuntamente por laminación en seco, un contenido (jamón en lonchas) 5 se colocó mientras se orientaba la capa de copolímero de etileno-acetato de vinilo hacia el jamón en lonchas. Después, para su evaluación se sometió la película a envasado superficial utilizando una probadora de envasado superficial (máquina de moldeo profundo por estiramiento a presión bajo vacío, modelo FX-0431-3, fabricada por Asano Laboratories Co., Ltd.) (véase la Fig. 9).

Se precalentó la película con un precalentador 1 establecido en 100°C. Después, la película multicapa 3 mencionada anteriormente se formó al vacío por medio de un molde superior 2 (dispositivo de control de la temperatura) mantenido a 90°C. Posteriormente, el molde superior 2 y un molde inferior 7 se acoplaron y luego el interior de los moldes se llevó al vacío mediante desgaseado haciendo el vacío en los tubos 8 y 9. Tras haber alcanzado el vacío el interior de los moldes, se accionó un sellador térmico 6 montado en una base del sellador térmico 10 para sellar térmicamente en forma circular alrededor del jamón en lonchas. Después, el interior del molde volvió a presión atmosférica, produciendo un envasado superficial en el que la película a evaluar se formó en estrecho contacto con la superficie del contenido, el jamón en lonchas.

En cuanto al envasado superficial formado, el aspecto del envasado se evaluó con respecto a dos puntos, la capacidad de mantener ("mantenimiento") el contenido con su forma (grado de deformación del contenido) y estado de las arrugas formadas. Como consecuencia, en el envasado superficial que comprende la película multicapa de la presente invención no había casi ningún cambio en la forma del contenido y la película mantenía bien la forma del contenido. Además, no se formaron arrugas y, por tanto, se mostró un buen nivel de contacto.

Ejemplo 17

El EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 1 se utilizó como material barrera, "Eveflex EV-340" fabricado por DuPont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd., se utilizó como resina de EVA, y "Admer VF-600" fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., se utilizó como resina adhesiva. Con las resinas mencionadas anteriormente, se produjo una lámina multicapa con una constitución en capas de resina de EVA/resina adhesiva/material barrera/resina adhesiva/resina de EVA (= 300/50/50/50/300 µm), en las siguientes condiciones mediante la utilización de una co-extrusora para cinco capas de tres tipos.

Las condiciones de la polimerización son como sigue:

Constitución de capas:

Resina de EVA/resina adhesiva/material barrera/resina adhesiva/resina de EVA (espesor: 300/50/50/50/300 en µm)

Temperatura de extrusión de cada resina:

C1/C2/C3/matriz = 170/170/220/220°C

Especificaciones de la extrusora para cada resina y matriz de tipo en T:

Resina de EVA:

Extrusora de 32Ø, modelo GT-32-A (fabricada por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.)

Resina adhesiva:

Extrusora de 25Ø, modelo P25-18AC (fabricada por Osaka Seiki Co., Ltd.).

ES 2 337 346 T3

Material barrera:

Extrusora de 20Ø para uso en laboratorio, CO-EXT de tipo ME (fabricada por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.)

Matriz de tipo en T:

Extrusión para 5 capas de 3 tipos de 300 mm de ancho (fabricada por Research Laboratory Of Plastics Technology Co., Ltd.).

Temperatura del rodillo de enfriamiento: 50°C

Velocidad de estirado: 4 m/min.

La lámina multicapa preparada anteriormente se colocó en una máquina estiradora biaxial de tipo con pantógrafo fabricada por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd., y se sometió a estiramiento biaxial simultáneo a un coeficiente de estirado de 3 x 3 a 70°C. La lámina multicapa mencionada anteriormente mostró buena capacidad de estiramiento. Después del estirado, la película multicapa estirada tenía pocas fisuras, pocas irregularidades y poca desviación local del espesor y, por tanto, tenía un buen aspecto (transparencia, geles y granos).

La humedad de la película multicapa preparada anteriormente se acondicionó a 20°C y una RH del 100% durante 5 días. Se midieron para las dos muestras con la humedad acondicionada mencionadas más arriba las velocidades de transmisión de oxígeno utilizando un aparato MOCON OX-TRAN 2/20, fabricado por Modern Control, Inc., de acuerdo con JIS K7126 (Método de Igual Presión) en condiciones de 20°C y RH del 100% y se calculó el promedio de las mismas. La velocidad de transmisión de oxígeno de la película multicapa estirada de este Ejemplo fue de 6,8 cc/m²-día-atm, demostrándose una buena propiedad barrera al gas.

Además, la capacidad de contracción térmica obtenida cuando se utiliza la película multicapa estirada preparada anteriormente como película contraíble por calor se evaluó de acuerdo con el método descrito a continuación. Específicamente, la película multicapa estirada anterior se sumergió en agua caliente a 90°C durante un minuto y se determinó el porcentaje de contracción superficial. La película multicapa estirada de este Ejemplo tenía un porcentaje de contracción superficial del 58% y, por tanto, mostró una buena capacidad de contracción térmica.

Ejemplo 18

Se produjo una resina de poliéster termoplástico de acuerdo con el método mencionado a continuación.

Se preparó una pasta que comprendía 100,000 partes en peso de ácido tereftálico y 44,830 partes en peso de etilenglicol y se añadieron a la misma 0,010 partes en peso de dióxido de germanio, 0,010 partes en peso de ácido fosforoso y 0,010 partes en peso de hidróxido de tetraetilamonio. La masa resultante se calentó bajo presión (presión absoluta de 2,5 kg/cm²) a 250°C para su esterificación hasta un grado de esterificación del 95%, obteniéndose así un oligómero. El oligómero resultante se sometió a policondensación por fusión bajo presión reducida de 1 mmHg a una temperatura de 270°C para obtener un poliéster con una viscosidad intrínseca de 0,50 dl/g. El poliéster resultante se extruyó mediante una boquilla en un hilo, se enfrió con agua y se granuló en gránulos de columna (diámetro: aproximadamente 2,5 mm, longitud: aproximadamente 2,5 mm). Los gránulos resultantes se presecaron a 160°C durante 5 horas y se cristalizaron. Se obtuvo así un prepolímero de poliéster.

El contenido en unidad estructural del prepolímero de poliéster resultante se midió por NMR. El contenido en unidades ácido tereftálico, el contenido en unidades etilenglicol y el contenido en unidades dietilenglicol producidos como subproductos del poliéster fueron respectivamente del 50,0% molar, 48,9% molar y 1,1% molar. El contenido de grupo carboxilo terminal así como el punto de fusión del poliéster se midieron de acuerdo con los métodos mencionados anteriormente y fueron respectivamente de 38 microequivalentes/g y 253°C. Los gránulos resultantes se presecaron a 160°C durante 5 horas y se cristalizaron. Se obtuvo así un prepolímero de poliéster cristalizado.

El prepolímero de poliéster cristalizado se sometió a polimerización en fase sólida en un dispositivo de polimerización en fase sólida, al vacío, de tipo con rodillo, bajo presión reducida de 0,1 mmHg a 220°C durante 10 horas, hasta una resina de poliéster que tenía un peso molecular incrementado.

Los valores característicos de la resina de poliéster termoplástico obtenida se midieron de acuerdo con los métodos mencionados a continuación.

ES 2 337 346 T3

(1) Contenido en Unidad Estructural en el Poliéster

El contenido de cada unidad estructural en el poliéster se determinó a partir de un espectro (medido por “JNM-GX-500” fabricado por JEOL Ltd.) de ¹H-NMR (resonancia magnética nuclear) del poliéster utilizando ácido trifluoroacético deuterizado como disolvente.

(2) Viscosidad Intrínseca del Poliéster

Se tomó una muestra de la capa de poliéster de parte del cuerpo de un recipiente multicapa y se midió su viscosidad intrínseca en un disolvente mixto de peso equivalente de fenol y tetracloroetano, a 30°C, utilizando un viscosímetro Ubbelohde (modelo “HRK-3” fabricado por Hayashi Seisakusho Co. Ltd.).

(3) Temperatura de Transición Vítrea y Punto de Fusión del Poliéster

Se tomó una muestra de la capa de poliéster de parte del cuerpo de un recipiente multicapa y se midieron su temperatura de transición vítrea así como su punto de fusión mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC) de acuerdo con JIS K7121, por medio de un calorímetro de exploración diferencial (DSC), modelo RDC220/SSC5200H fabricado por Seiko Instruments & Electronics Ltd. Precisamente, en el dispositivo, se mantuvo la muestra a 280°C durante 5 minutos, después se enfrió a 30°C a una velocidad de enfriamiento de 100°C/min, se mantuvo a esta temperatura durante 5 minutos, y luego se calentó a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Para la calibración de la temperatura se emplearon indio y plomo. La temperatura de transición vítrea tal como se menciona aquí indica la temperatura de transición vítrea media (T_{mg}) de acuerdo con JIS K7121, y el punto de fusión tal como se menciona aquí, indica el punto pico en la fusión (T_{pm}) de acuerdo con la misma.

Los contenidos de unidad de ácido tereftálico, unidad de etilenglicol y unidad de dietilenglicol en la resina de poliéster termoplástico obtenida fueron respectivamente del 50,0% molar, 48,9% molar y 1,1% molar. La viscosidad intrínseca, el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea fueron respectivamente de 0,83 dl/g, 252°C y 80°C.

Con el EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 1 y el poliéster termoplástico (PES) preparado mediante el método descrito anteriormente, se obtuvo un parísón de tres capas de dos tipos de PES/EVOH modificado (C)/PES, mediante moldeo por co-inyección empleando una máquina de moldeo por soplado y estiramiento por co-inyección (modelo SL160, cuatro cavidades) fabricada por KORTEC/HUSKY. Concretamente, la temperatura de la zona de inyección del PES era de 280°C; la temperatura de la zona de inyección del EVOH modificado (C) era de 210°C; la temperatura del bloque de canal caliente en el que el PES y el EVOH modificado (C) se combinaron era de 270°C; la temperatura del núcleo de molde de inyección era de 10°C; y la temperatura de la cavidad del molde inyección era de 10°C.

Cuando se observó visualmente el parísón no se descubrieron estrías y, por tanto, el borde de ataque de la capa de EVOH modificado (C) en la boca del parísón estaba en buen estado. A continuación, se llevó a cabo un moldeo por estiramiento y soplado calentando el parísón a 105°C de temperatura superficial utilizando una máquina de moldeo por estiramiento y soplado (modelo LB01, una cavidad de 530 mL) fabricada por Crupp Corpoplast Maschinenbau, para producir un recipiente multicapa moldeado por soplado por inyección del tipo para tres capas de dos tipos. Cuando se observó visualmente el recipiente moldeado por soplado, no se encontraron estrías, burbujas ni geles y, por tanto, el recipiente tenía buen aspecto. En el recipiente multicapa moldeado por soplado obtenido se midió la incidencia de la delaminación en el recipiente, la turbidez del cuerpo del recipiente y la velocidad de transmisión de oxígeno del recipiente por medio de los métodos que se muestran a continuación.

(1) Incidencia de la Delaminación en el Recipiente Multicapa

Se cargaron 100 botellas moldeadas con agua como contenido y se sellaron herméticamente con un tapón bajo presión normal. Cada botella con su cuerpo mantenido horizontalmente se dejó caer espontáneamente desde una altura de 60 cm sobre una plataforma triangular con una longitud de 20 cm y con un ángulo de 90° en su fragmento orientado hacia la botella cayendo. La prueba de caída se realizó sólo una vez, apuntando el fragmento de la plataforma al centro del cuerpo de la botella. A partir del número de botellas en las que tuvo lugar la delaminación, se calculó la incidencia de la delaminación de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Incidencia de la delaminación} = \left[\frac{\text{(número de botellas en las que tuvo lugar la delaminación)}}{100} \right] \times 100 (\%)$$

(2) Turbidez del Recipiente Multicapa

El cuerpo de la botella obtenida se dividió en cuatro partes iguales alrededor de la circunferencia en su centro y se midió la turbidez interna de cada una de estas cuatro partes con un medidor completo de transmitancia de luz con esfera integradora Poic/reflectancia de luz (modelo HR-100 de Murakami Color Technology Laboratories) de acuerdo con ASTM D1003-61. Se promediaron los datos y el valor medio resultante indicaba la turbidez de la botella.

(3) Velocidad de Transmisión de Oxígeno del Recipiente Multicapa

La botella obtenida se acondicionó a 20°C y una RH del 65%, y se midió la velocidad de transmisión de oxígeno por cada botella (cc/recipiente-día-atm) mediante un medidor de la velocidad de transmisión de oxígeno (OX-TRAN-10/50A fabricado por Modern Control, Inc.).

ES 2 337 346 T3

Los resultados de la evaluación mencionada más arriba se resumen en la Tabla 3. Además, cuando se observó el aspecto del recipiente producido por moldeo por estiramiento y soplado del parison no se encontraron estrías, burbujas ni geles y, por tanto, el recipiente tenía buen aspecto.

Ejemplo 19

Se llevó a cabo la evaluación de la misma forma que en el Ejemplo 18, salvo que se utilizó el EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 2 como EVOH modificado (C). Los resultados se indican en la Tabla 3.

Ejemplo 20

Se llevó a cabo la evaluación de la misma forma que en el Ejemplo 18, salvo que se utilizó el EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 3 como EVOH modificado (C). Los resultados se indican en la Tabla 3.

Ejemplo 21

Se llevó a cabo la evaluación de la misma forma que en el Ejemplo 18, salvo que se utilizó el EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 4 como EVOH modificado (C). Los resultados se indican en la Tabla 3.

Ejemplo 22

Se llevó a cabo la evaluación de la misma forma que en el Ejemplo 18, salvo que se utilizó el EVOH modificado (C) preparado en el Ejemplo 5 como EVOH modificado (C). Los resultados se indican en la Tabla 3.

Ejemplo Comparativo 5

Se llevaron a cabo evaluaciones de la moldeabilidad del parison, incidencia de la delaminación del recipiente, turbidez del cuerpo del recipiente y velocidad de transmisión de oxígeno del recipiente de la misma forma que en el Ejemplo 18, salvo que se utilizó un EVOH no modificado que tenía un contenido en etileno del 32% molar, un grado de saponificación del 99,6%, una viscosidad intrínseca de 0,0959 l/g y una MFR de 4,5 g/10 min (a 190°C y bajo una carga de 2.160 g) en lugar del EVOH modificado (C). Se muestran los resultados en la Tabla 3. Se midió el contenido de grupo fosfato, ión Na e ión Mg en el EVOH, siendo respectivamente de 120 ppm, 110 ppm y 55 ppm.

Ejemplo Comparativo 6

Se llevó a cabo una evaluación de la misma forma que en el Ejemplo 1 salvo que se utilizó un EVOH no modificado que tenía un contenido en etileno del 44% molar, un grado de saponificación del 99,6%, una viscosidad intrínseca de 0,0948 l/g y una MFR de 5,5 g/10 min (a 190°C y bajo una carga de 2.160 g) en lugar del EVOH modificado (C). Se muestran los resultados en la Tabla 3. Se midió el contenido en grupo fosfato, ión Na e ión Mg en la composición de EVOH se midió, siendo respectivamente de 35 ppm, 105 ppm y 5 ppm.

Ejemplo Comparativo 7

Se llevó a cabo una evaluación de la misma forma que en el Ejemplo 18 salvo que se utilizó una composición de EVOH obtenida mediante mezcla en seco de 100 partes en peso de un EVOH no modificado que tenía un contenido en etileno del 32% molar, un grado de saponificación del 99,8% y una MFR de 1,2 g/10 min (a 190°C y bajo una carga de 2.160 g), así como 100 partes en peso de un EVOH que tenía un contenido en etileno del 32% molar, un grado de saponificación del 97,0% y una MFR de 1,2 g/10 min (a 190°C y bajo una carga de 2.160 g), seguido de la granulación de la mezcla resultante por medio de una extrusora de dos tornillos de 20 mm de $\varnothing$ a 200°C, y después el secado de los gránulos resultantes bajo presión reducida a 80°C durante 16 horas en lugar del EVOH modificado (C). Se muestran los resultados en la Tabla 3. Se midió el contenido de grupo fosfato, ión Na e ión Mg en la composición de EVOH, siendo respectivamente de 90 ppm, 75 ppm y 45 ppm.

Ejemplo Comparativo 8

Se llevó a cabo una evaluación de la misma forma que en el Ejemplo 18 salvo que se utilizó una composición de EVOH obtenida mediante mezcla en seco de 70 partes en peso de un EVOH no modificado que tenía un contenido en etileno del 32% molar, un grado de saponificación del 99,7% y una MFR de 4,0 g/10 min (a 190°C y bajo una carga de 2.160 g), 30 partes en peso de un EVOH que tenía un contenido en etileno del 44% molar, un grado de saponificación del 96,5% y una MFR de 5,1 g/10 min (a 190°C y bajo una carga de 2.160 g), así como 0,016 partes en peso de un

compuesto de tipo hidrotalcita ("DHT-4A" fabricado por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.), seguido de granulación de la mezcla resultante por medio de una extrusora de dos tornillos de 20 mm de $\varnothing$ a 200°C, y después el secado de los gránulos resultantes bajo presión reducida a 80°C durante 16 horas en lugar del EVOH modificado (C). Se muestran los resultados en la Tabla 3. Se midió el contenido de grupo fosfato, ión Na e ión Mg en la composición de EVOH, siendo respectivamente de 90 ppm, 50 ppm y 20 ppm.

Tabla 3

	EVOH formando la capa central			Moldeabilidad del parísón *1)	Incidencia de delaminación (%)	Turbidez (%)	Velocidad de transm. de oxígeno *2)
	Compuesto epoxi (B)	Contenido unid.estruct. (I) (% molar)	Contenido en etileno (% molar)				
Ejp. 18	1,2-epoxibutano	4,8	32	o	5	2,7	0,019
Ejp. 19	1,2-epoxibutano	3	32	o	4	2,5	0,017
Ejp. 20	epoxipropano	5	32	o	4	2,2	0,018
Ejp. 21	glicidol	5	32	o	0	2,8	0,022
Ejp. 22	glicidol	6	44	o	0	3,1	0,029
Ejp.comp. 5	EVOH no modificado		32	x	95	2,5	0,011
Ejp.comp. 6	EVOH no modificado		44	x	85	2,9	0,019
Ejp.comp. 7	Mezcla de EVOH de bajo grado de saponificación		32 *3)	o	10	2,7	0,030
Ejp.comp. 8	Mezcla de hidrotalcita y EVOH de bajo grado de saponificación		36 *3)	o	12	4,0	0,035

*1) o: Un parísón después del moldeo tenía un borde de ataque en buenas condiciones.
x: Un parísón después del moldeo tenía un borde de ataque en malas condiciones.
*2) Unidad: cc/recipiente·día·atm
*3) Promedio de los contenidos en etileno de dos tipos de EVOHs

Tal como se muestra en los Ejemplos 18-22, los recipientes moldeados por soplado y estiramiento por co-inyección que utilizan un EVOH modificado (C) de la presente invención son superiores en cuanto a la moldeabilidad del parison, resistencia a la delaminación, transparencia y propiedad barrera al gas oxígeno. Por contraste, en los Ejemplos Comparativos 5 y 6, en los que se empleó un EVOH no modificado, la moldeabilidad del parison y la resistencia a la delaminación son muy pobres. Además, en el Ejemplo Comparativo 7 en el que se incorporó un EVOH de bajo grado de saponificación, la incidencia de la delaminación y la velocidad de transmisión de oxígeno aumentan. Además, en el Ejemplo Comparativo 8 en el que se incorporaron un EVOH de bajo grado de saponificación e hidrotalcita, la incidencia de la delaminación, la turbidez y la velocidad de transmisión de oxígeno se incrementan.

En otras palabras, el recipiente moldeado por soplado y estiramiento por co-inyección de la presente invención puede impedir la delaminación por impacto sin tener una capa de resina adhesiva y es superior en su transparencia y propiedades barrera al gas. Los recipientes son apropiados para conservar varios materiales en buenas condiciones dentro de los mismos durante largo período de tiempo y son especialmente útiles para varias bebidas tales como bebidas carbonadas, cerveza, vino y otros, así como para varios comestibles o productos cosméticos.

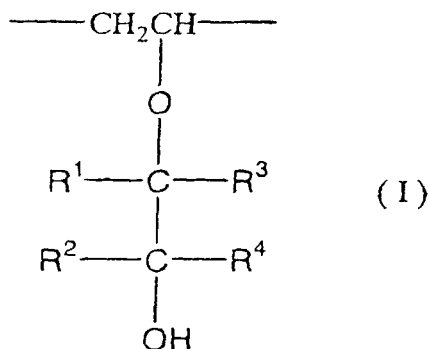
Aplicación industrial

El EVOH modificado (C) de la presente invención es superior en sus propiedades barrera, transparencia, estirabilidad, flexibilidad y resistencia a la flexión. Por tanto, se utiliza adecuadamente como material barrera y se puede emplear en diversas aplicaciones.

Los ejemplos de realizaciones preferentes incluyen composiciones, películas, láminas, tuberías, mangueras, artículos moldeados por extrusión, artículos moldeados por soplado y extrusión, artículos moldeados por extrusión de perfiles, artículos termoformados, estructuras multicapa, películas co-extruídas, láminas co-extruídas, tuberías multicapa, mangueras multicapa, recipientes moldeados por soplado y co-extrusión, recipientes moldeados por soplado y co-inyección, películas estiradas, películas termocontraíbles, papel pintado, cartones decorativos, materiales de envasado flexibles, tuberías para combustible, tuberías para la circulación de agua caliente y mangueras para combustible.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) que tiene un contenido en etileno del 5-50% molar y que incluye un 0,3-25% molar de la siguiente unidad estructural (I):



donde R¹, R², R³ y R⁴ indican un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático de 1-10 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo alicíclico de 3-10 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático de 6-10 átomos de carbono; R¹, R², R³ y R⁴ pueden representar el mismo grupo o ser diferentes; R³ y R⁴ se pueden combinar; y R¹, R², R³ y R⁴ pueden tener un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo o un átomo de halógeno, y donde los constituyentes del copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) distintos de la unidad estructural (I) así como las unidades de etileno son principalmente unidades de alcohol vinílico.

2. Copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según la reivindicación 1, **caracterizado** porque tanto R¹ como R² son átomos de hidrógeno.

3. Copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según la reivindicación 2, **caracterizado** porque uno de dichos R³ y R⁴ es un grupo hidrocarburo alifático de 1-10 átomos de carbono y el otro es un átomo de hidrógeno.

4. Copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según la reivindicación 2, **caracterizado** porque uno de dichos R³ y R⁴ es un sustituyente representado por (CH₂)_iOH, donde i es un número entero de 1-8, y el otro es un átomo de hidrógeno.

5. Copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado** porque el copolímero contiene 0,1-20 μmol/g de un ión de un metal que pertenece a cualquiera de los Grupos 3-12 de la Tabla Periódica.

6. Copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el copolímero contiene un ión ácido sulfónico.

7. Copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el contenido de ión de metal alcalino es 1 a 50 veces (en la relación molar) el contenido en ión ácido sulfónico.

8. Copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, **caracterizado** porque el copolímero tiene una velocidad de transmisión de oxígeno a 20°C y una RH 65% no superior a 100 cc·20 μm/m²·día·atm.

9. Copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, **caracterizado** porque el copolímero tiene una velocidad de transmisión de gas dióxido de carbono a 20°C y RH 65% no superior a 500 cm·20 μm/m²·día·atm.

10. Copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, **caracterizado** porque el copolímero tiene un módulo de Young en una medida alargamiento/resistencia a la tracción a 23°C y RH 50% no superior a 140 kgf/mm².

11. Copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, **caracterizado** porque el copolímero tiene, en una medida de alargamiento/resistencia a la tracción a 23°C y RH 50%, una resistencia a la tracción en producción de 0,5-7 kgf/mm² y un alargamiento a la tracción en rotura no inferior al 150%.

12. Método para producir el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-11 que comprende la reacción de un copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) con un compuesto epoxi monofuncional (B) con un peso molecular no superior a 500.

ES 2 337 346 T3

13. Método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el método comprende la reacción de 100 partes en peso del copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) con 1-50 partes en peso del compuesto epoxi monofuncional (B).

5 14. Método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 13, **caracterizado** porque el copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) tiene un contenido en sal de metal alcalino no superior a 50 ppm en términos del elemento metálico.

10 15. Método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 12-14, **caracterizado** porque el copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) tiene un contenido en sal de metal alcalinotérreo no superior a 20 ppm en términos del elemento metálico.

15 16. Método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 12-15, **caracterizado** porque el compuesto epoxi monofuncional (B) es un compuesto epoxi de 2-8 átomos de carbono.

20 17. Método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 12-16, **caracterizado** porque la reacción entre el copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se lleva a cabo en una extrusora.

18. Método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según la reivindicación 17, **caracterizado** porque el compuesto epoxi monofuncional (B) se añade al copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) en un estado fundido en la extrusora.

25 19. Método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según la reivindicación 17 ó 18, **caracterizado** porque el copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se amasan por fusión en la extrusora en presencia de un catalizador (D) que contiene un ión de un metal que pertenece a los Grupos 3-12 de la Tabla Periódica.

30 20. Método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según la reivindicación 19, **caracterizado** porque el catalizador (D) contiene iones zinc.

35 21. Método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según la reivindicación 19 ó 20, **caracterizado** porque el catalizador (D) contiene iones ácido sulfónico.

22. Método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 19-21, **caracterizado** porque están presentes 0,1-20 $\mu\text{mol/g}$, en términos de número molar de ión metálico con respecto al peso del copolímero de etileno-alcohol vinílico (A), del catalizador (D).

40 23. Método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 19-22, **caracterizado** porque se añade una mezcla del compuesto epoxi monofuncional (B) y del catalizador (D) al copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) en un estado fundido.

45 24. Método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 19-23, **caracterizado** porque el copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se amasan por fusión en presencia del catalizador (D) y, después de una adición de un desactivador de catalizador (E), se lleva a cabo después el amasado por fusión.

50 25. Método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según la reivindicación 24, **caracterizado** porque el desactivador de catalizador (E) es un agente quelante.

55 26. Método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según la reivindicación 24 ó 25, **caracterizado** porque la relación (E/D) entre el número molar del desactivador de catalizador (E) y el número molar del ión metálico contenido en el catalizador (D) es de 0,2-10.

60 27. Método para producir un copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 24-26, **caracterizado** porque el copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) y el compuesto epoxi monofuncional (B) se amasan por fusión en presencia del catalizador (D) y, después de eliminar el compuesto epoxi monofuncional (B) no reaccionado, se añade el desactivador de catalizador (E).

28. Material barrera que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

65 29. Composición que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

30. Artículo moldeado por extrusión que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

ES 2 337 346 T3

31. Película o lámina que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
32. Película estirada que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
33. Artículo termoformado que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
34. Película termocontraíble que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
35. Papel pintado o cartón decorativo que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
36. Tubería o manguera que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
37. Artículo moldeado por extrusión de perfiles que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
38. Artículo moldeado por extrusión y soplado que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
39. Material de envasado flexible que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
40. Estructura multicapa en la que se laminan el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) según cualquiera de las reivindicaciones 1-11 y una resina distinta del copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C).
41. Estructura multicapa según la reivindicación 40, **caracterizada** porque la resina distinta del copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) es al menos una resina seleccionada de entre el grupo consistente en poliolefina, poliamida, poliéster, poliestireno, poliuretano, cloruro de polivinilideno, cloruro de polivinilo, poliacrilonitrilo y policarbonato.
42. Estructura multicapa según la reivindicación 40, **caracterizada** porque la resina distinta del copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) es un elastómero.
43. Película co-extruída o lámina co-extruída que comprende la estructura multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 40-42.
44. Tubería multicapa que comprende la estructura multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 40-42.
45. Tubería para combustible o tubería para la circulación de agua caliente que comprende la tubería multicapa según la reivindicación 44.
46. Manguera multicapa que comprende la estructura multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 40-42.
47. Manguera para combustible que comprende la manguera multicapa según la reivindicación 46.
48. Recipiente moldeado por co-extrusión y soplado que comprende la estructura multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 40-42.
49. Recipiente moldeado por co-inyección y soplado que comprende la estructura multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 40-42.
50. Recipiente moldeado por co-inyección y soplado según la reivindicación 49, **caracterizado** porque la resina distinta del copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) es al menos una resina seleccionada de entre el grupo consistente en poliéster, polipropileno y polietileno.
51. Recipiente moldeado por co-inyección y soplado según la reivindicación 49 ó 50, **caracterizado** porque las capas que comprenden la resina distinta del copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C) están dispuestas en contacto directo con ambas superficies de una capa que comprende el copolímero de etileno-alcohol vinílico modificado (C).

Fig. 1

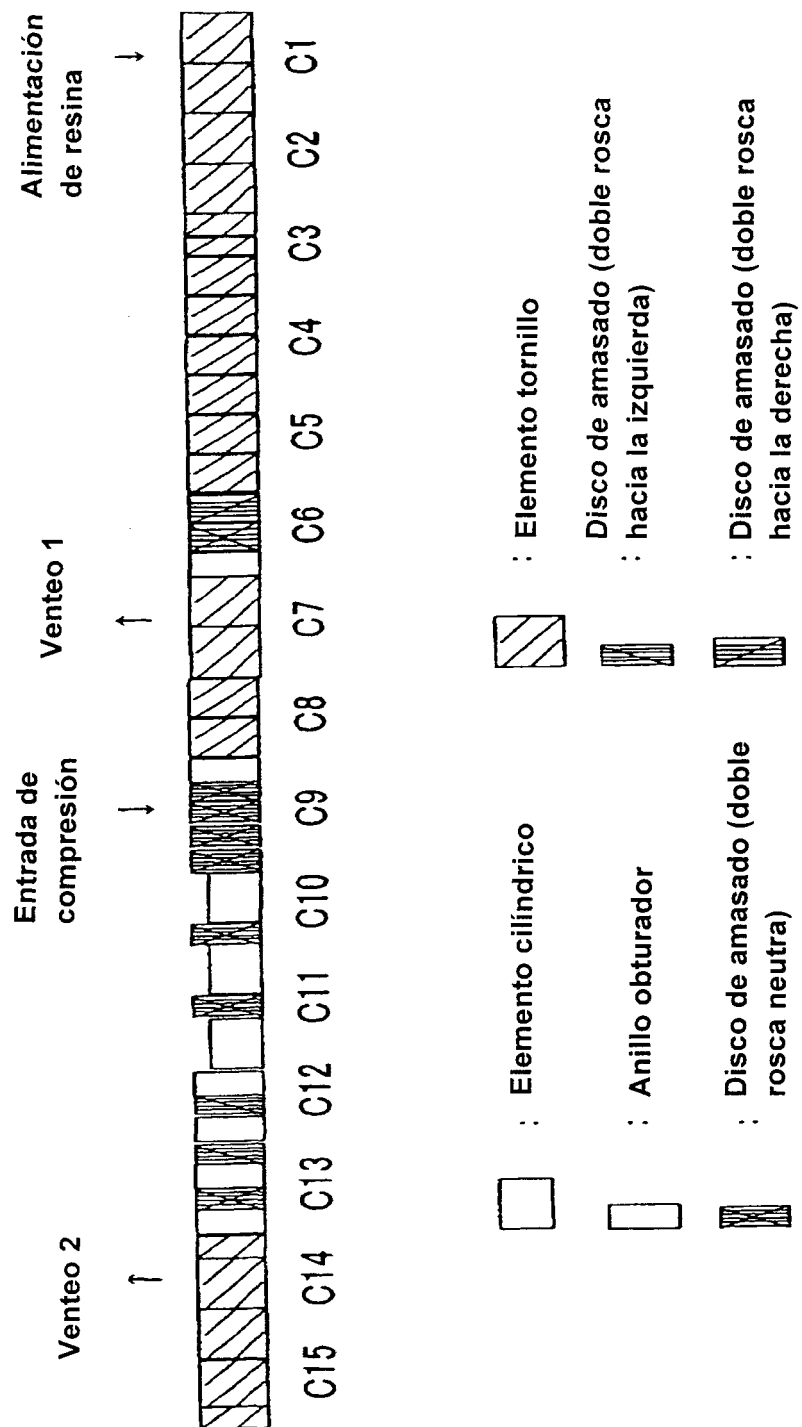
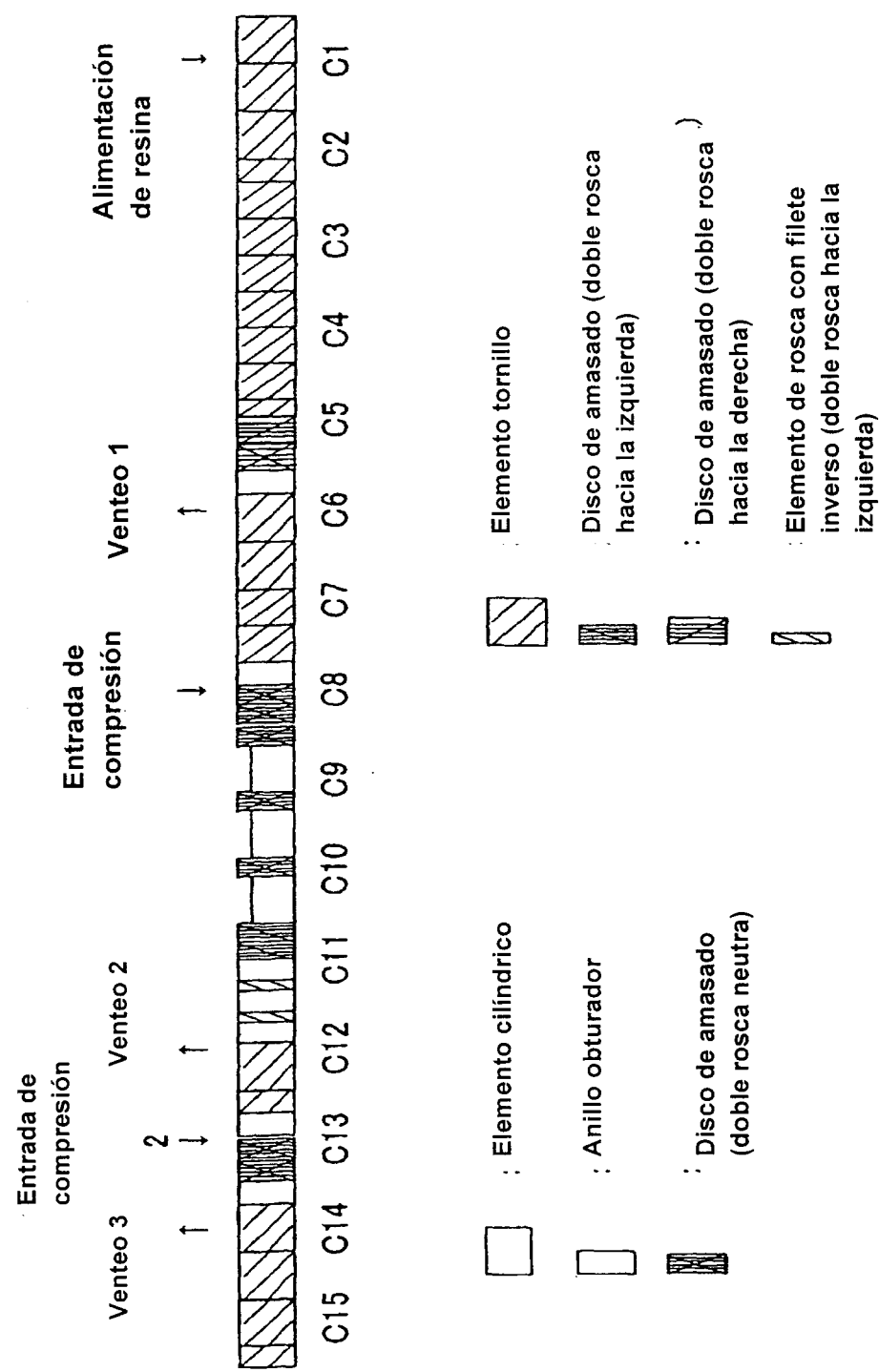
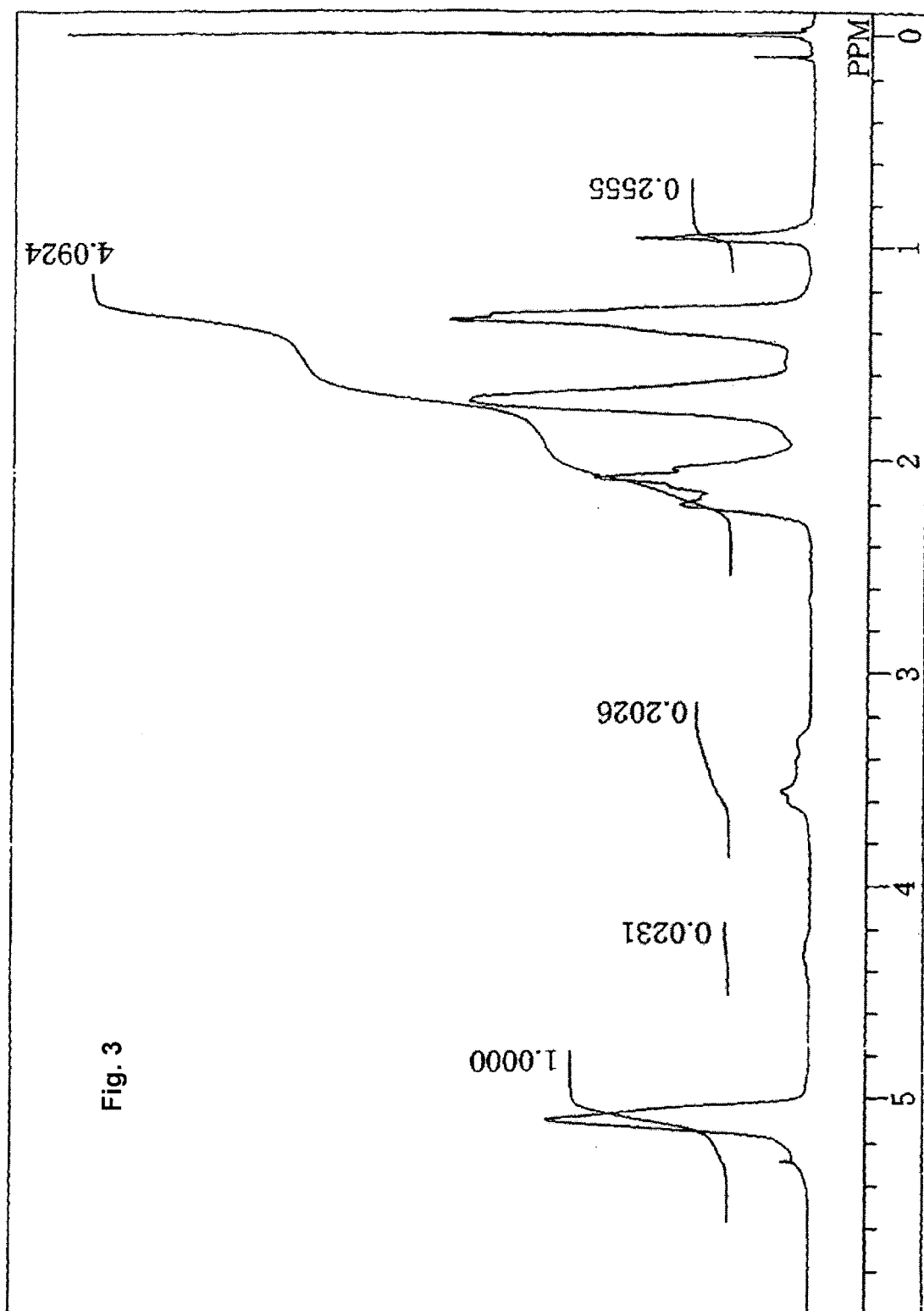


Fig. 2





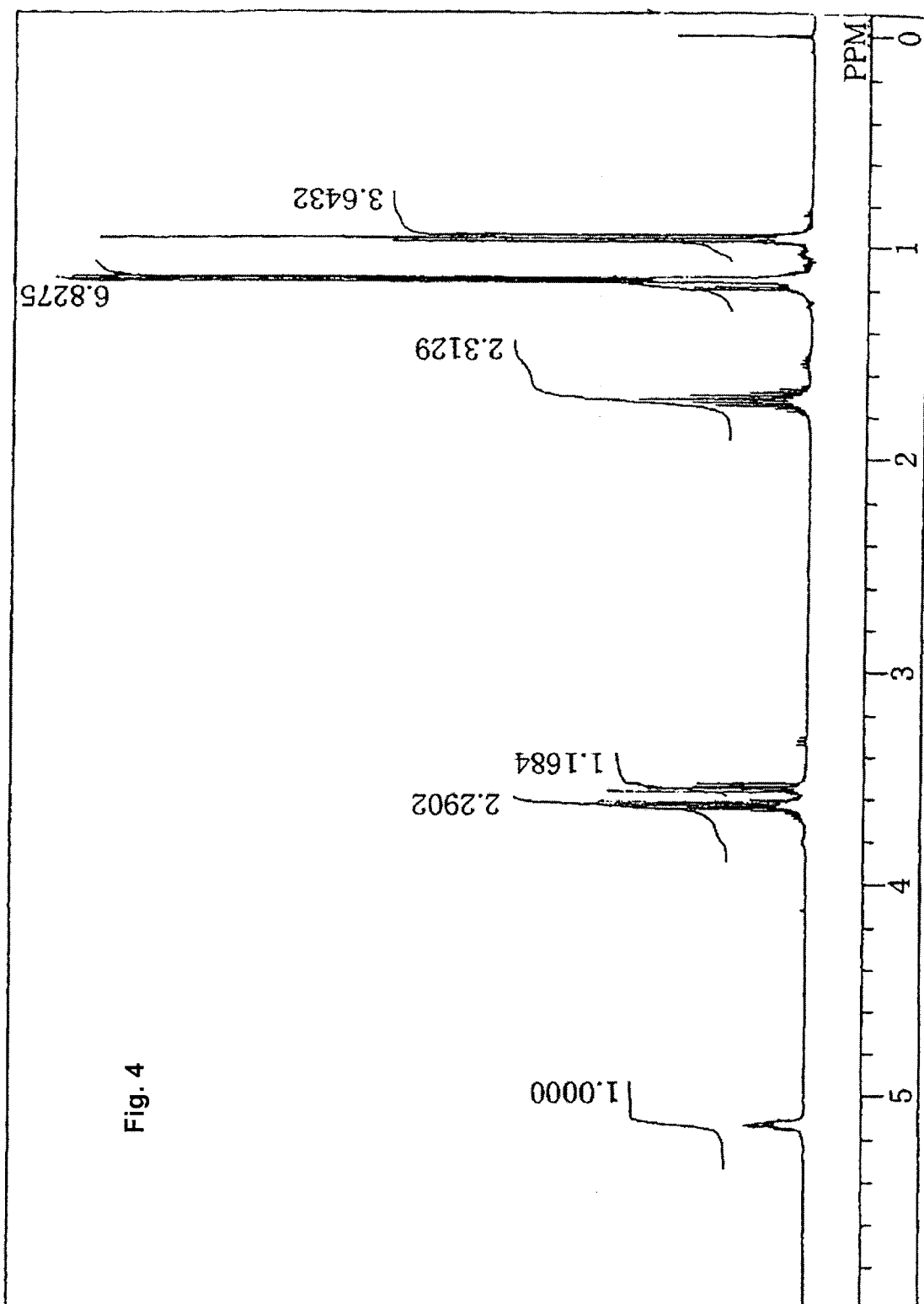
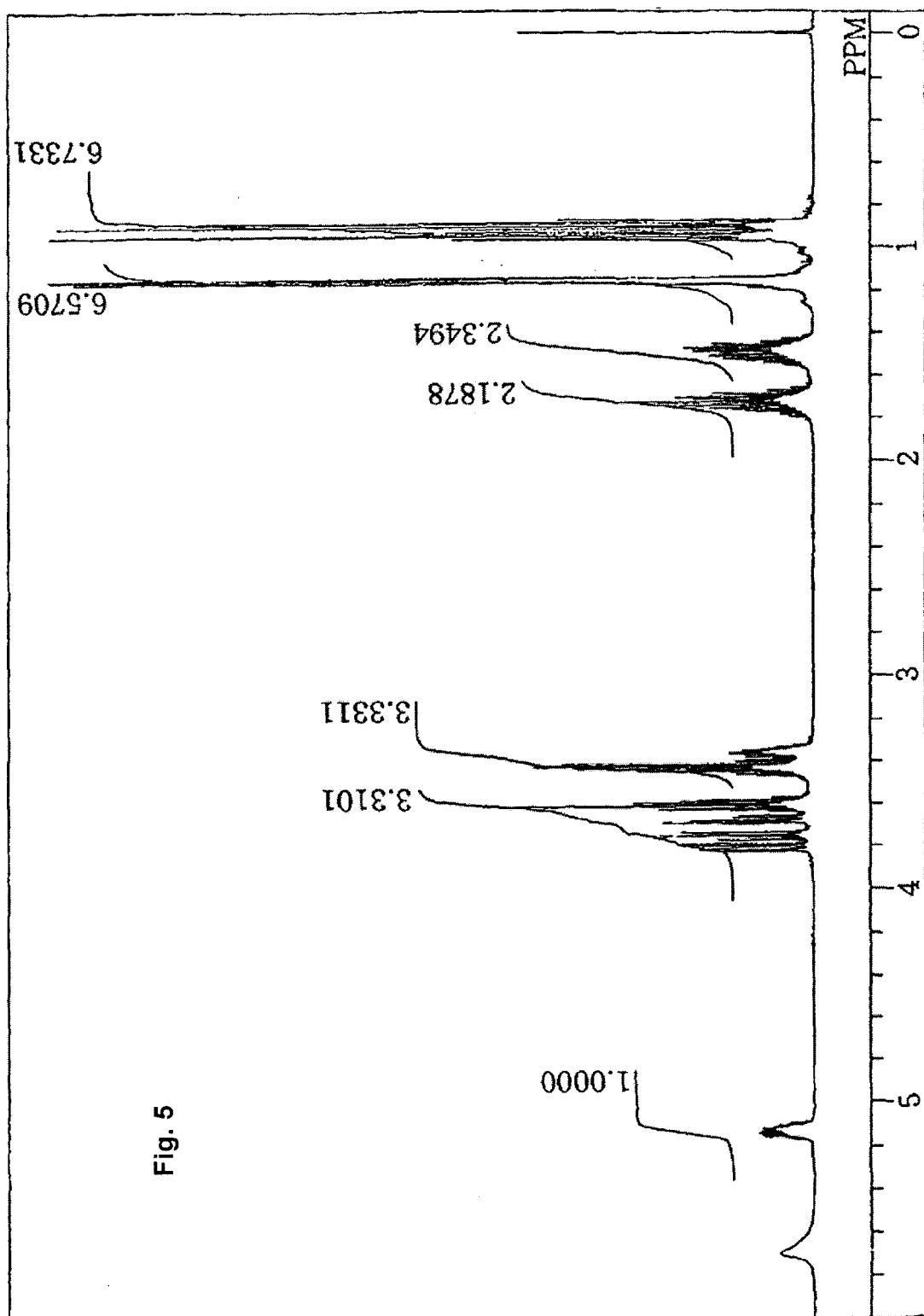


Fig. 4



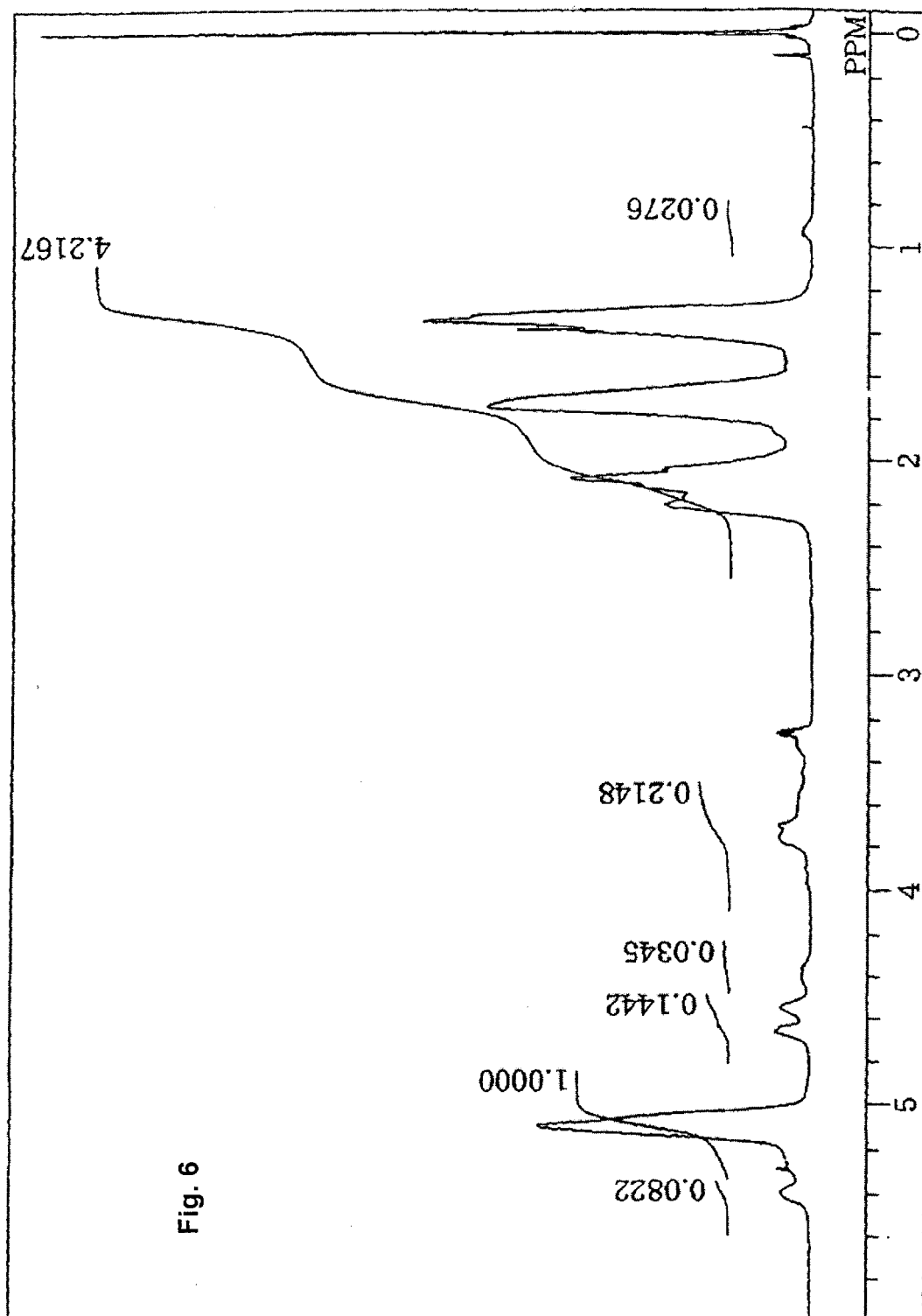
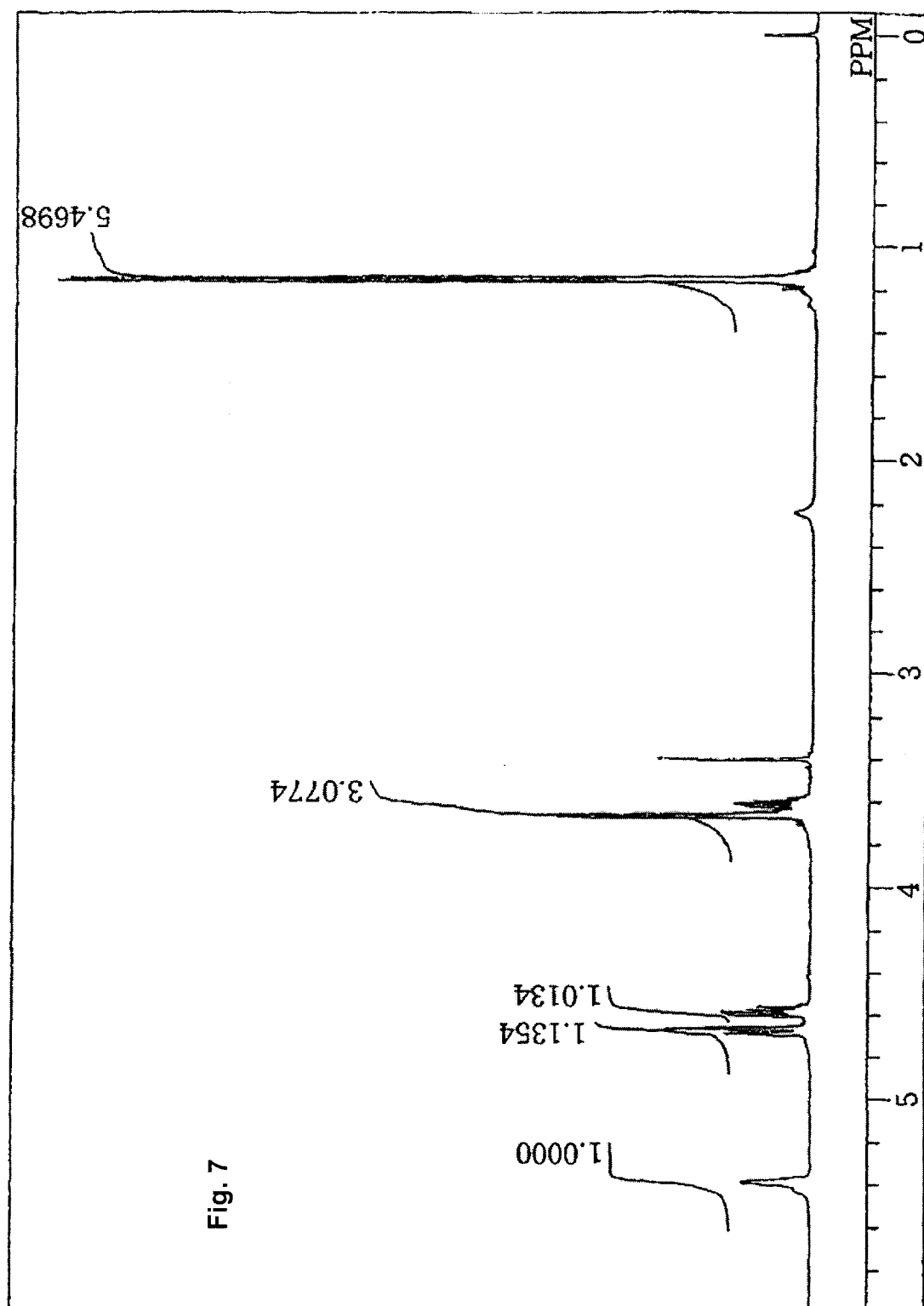


Fig. 6



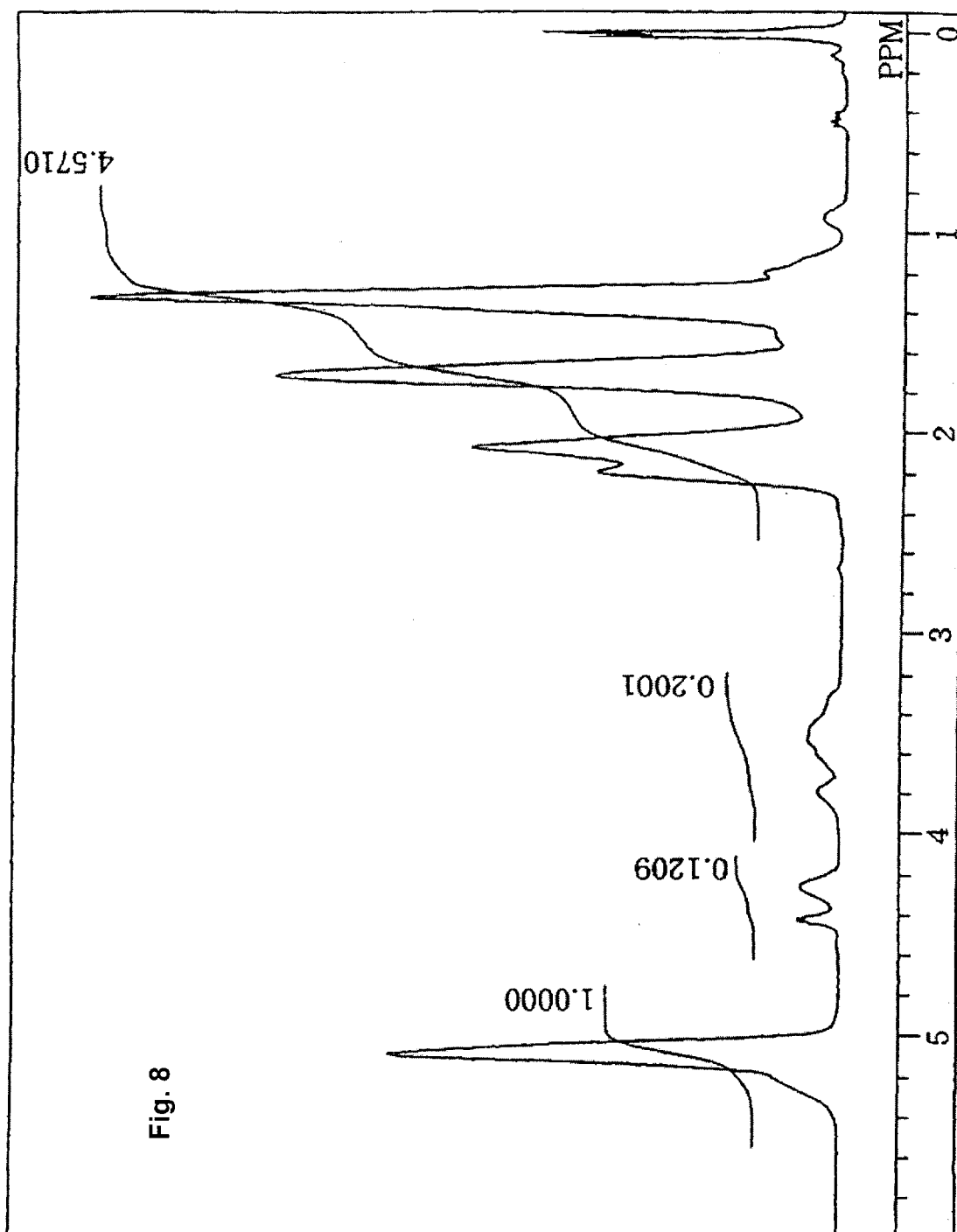


Fig. 8

Fig. 9

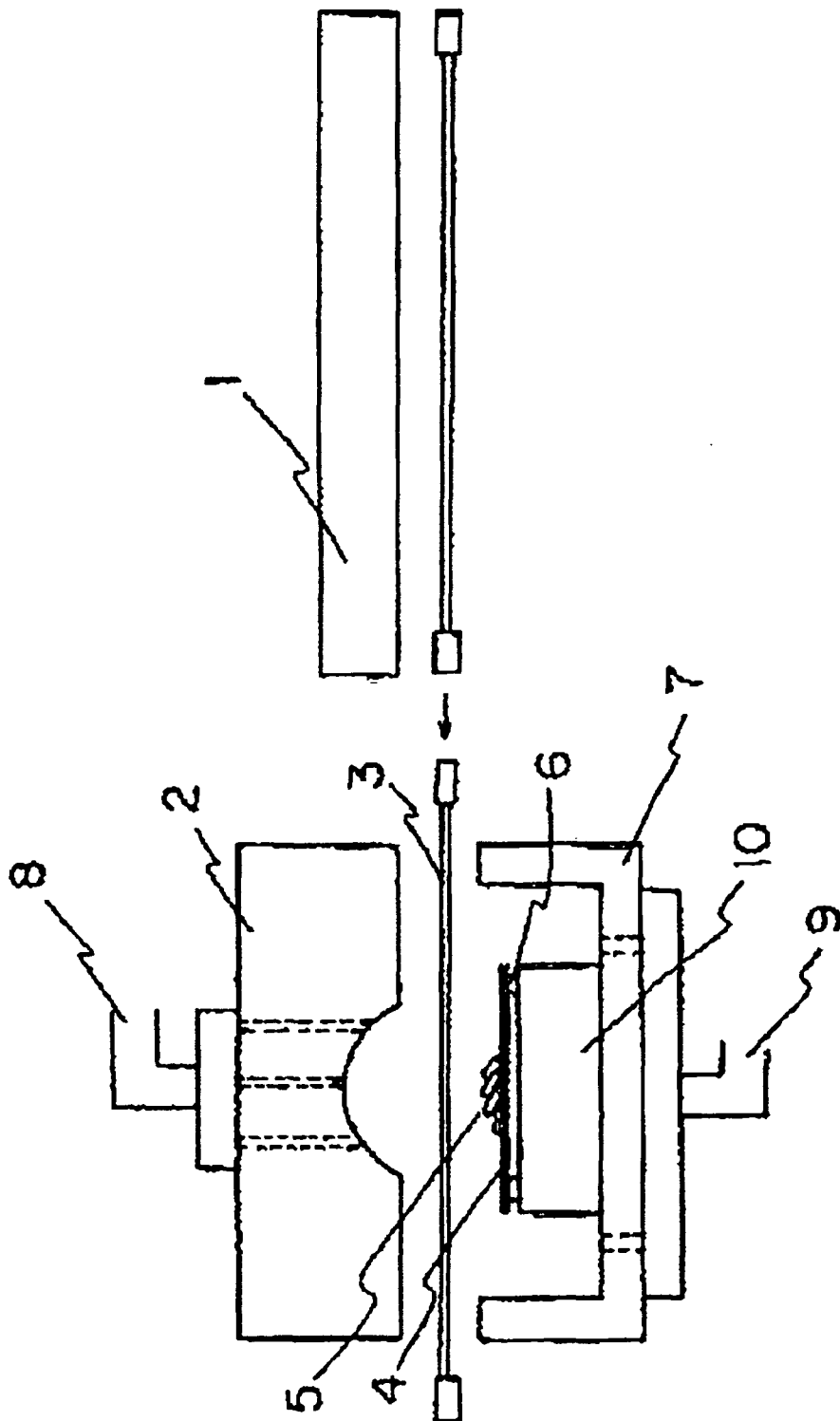
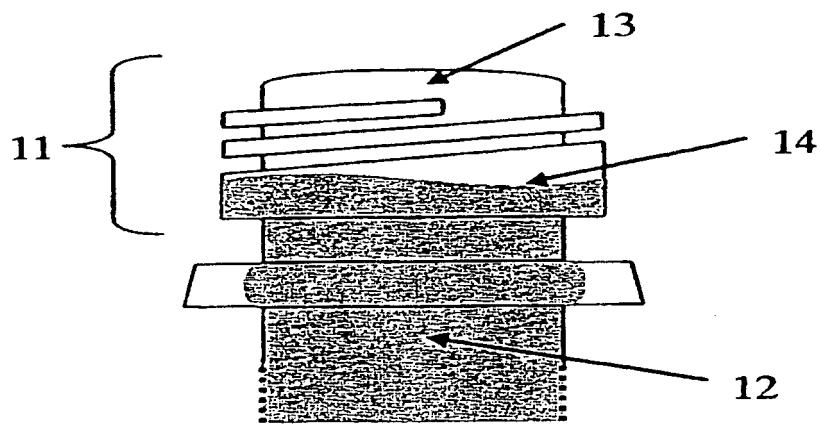
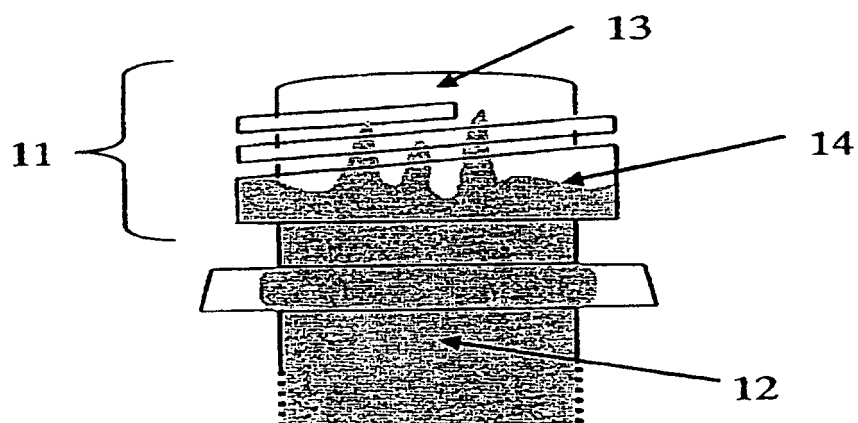


Fig. 10



Lado del cuerpo del parisón

Fig. 11



Lado del cuerpo del parisón