



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 612**

51 Int. Cl.:
B32B 27/36 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B65D 1/00 (2006.01)
B65D 65/02 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06835086 .7**
96 Fecha de presentación : **21.12.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1964673**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.09.2008**

54 Título: **Botella multicapa.**

30 Prioridad: **22.12.2005 JP 2005-369759**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.06.2011

73 Titular/es:
MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, Inc.
5-2, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8324, JP

72 Inventor/es: **Mitadera, Jun;**
Kanda, Tomomichi;
Maruo, Kazunobu y
Kurokawa, Masashi

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 360 612 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

Botella Multicapa

5 CAMPO TÉCNICO

10 La presente invención se refiere a técnicas para evitar la deslaminación de botellas multicapa con una excelente propiedad de barrera de gas y más en particular a técnicas para evitar que las botellas multicapa experimenten deslaminación incluso cuando se exponen a impacto en el llenado de contenido en las mismas, en el transporte o en la caída mediante la mejora de una resistencia a la unión interlaminar entre la capa más interna o la más externa y una capa intermedia formada en medio. Además, la presente invención se refiere a botellas multicapa que no experimentan deslaminación entre estas capas incluso sin que se conformen las botellas con una forma con menos irregularidades y menos curvas y tienen una gran libertad de elección de diseño.

15 FUNDAMENTO

20 Actualmente, los envases de plástico (botellas, etc.) hechos principalmente de poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno) (PET) se han usado extensamente como envases para tés, zumos de fruta, bebidas carbonatadas, etc. Entre estos envases de plástico, las botellas de plástico de un tamaño pequeño han aumentado en proporción año tras año. En general, a medida que se reduce el tamaño de una botella, tiende a aumentar la superficie de la misma por unidad de volumen de contenido en la misma. Por lo tanto, tiende a reducirse un periodo gustativo del contenido en las botellas de tamaño pequeño. En estos últimos años, se ha puesto en el mercado cerveza susceptible de la influencia del oxígeno y la luz así como té caliente con que se llena una botella de plástico. Así, con la reciente tendencia de que se usen los envases de plástico en aplicaciones más extensas, se ha requerido mejorar más en los envases de plástico la propiedad de barrera de gas.

25 Para satisfacer el requerimiento anterior para impartir una buena propiedad de barrera de gas a botellas de plástico, se han desarrollado botellas multicapa producidas a partir de una resina de poliéster termoplástico y una resina de barrera de gas, botellas de mezcla, botellas recubiertas con barrera producidas formando un revestimiento de carbón, un revestimiento depositado o un revestimiento de resina de barrera sobre una botella de una sola capa hecha de una resina de poliéster termoplástico, etc.

30 Se han puesto en práctica botellas multicapa, por ejemplo, las botellas producidas sometiendo una preforma de tres o cinco capas (parison) obtenidas inyectando una resina de poliéster termoplástico tal como PET para formar las capas más interna y más externa de la misma y una resina de barrera de gas termoplástica tal como poli-m-xilileno adipamida (poliamida MXD6) en una cavidad de molde para moldeo por estiramiento-soplado biaxial.

35 Además, se han desarrollado resinas con una función de captura de oxígeno capaces de capturar oxígeno dentro de un envase al tiempo que se evita la penetración de oxígeno en el envase desde el exterior y se han aplicado a botellas multicapa. Las botellas que capturan oxígeno están convenientemente en la forma de una botella multicapa que incluye una capa de barrera de gas hecha de poliamida MXD6 en que se mezcla un catalizador a base de metal de transición, desde los puntos de vista de velocidad de absorción de oxígeno, transparencia, resistencia, moldeabilidad, etc.

40 Las anteriores botellas multicapa se han usado como envases para cerveza, té, bebidas carbonatadas, etc., debido a su buena propiedad de barrera de gas. Cuando se usan las botellas multicapa en estas aplicaciones, el contenido llenado en las mismas puede mantener una buena calidad con un tiempo de durabilidad mejorado. Por otra parte, las botellas multicapa tienden a experimentar deslaminación entre diferentes capas de resina, por ejemplo, entre la capa más interna o más externa y la capa intermedia, dando como resultado un daño significativo a su valor comercial.

45 Para resolver los problemas anteriores, se ha propuesto un método en que cuando se inyecta finalmente en una cavidad de molde una resina para formar las capas más interna y más externa, se deja que una cantidad dada de la resina vuelva a fluir en dirección contraria hacia el lado de la capa de barrera de gas intermedia usando un controlador de flujo inverso para producir una preforma que contenga una resina mixta gruesa introducida entre las capas, mejorando de ese modo una resistencia a la deslaminación de la botella multicapa resultante (referida en el Documento de Patente 1). Sin embargo, en este método, se requiere usar el aparato especial. También, se ha propuesto el método para producir una botella multicapa por un método de moldeo por estiramiento-soplado en que una preforma una vez moldeada por soplado se contrae bajo calentamiento y después se somete de nuevo a moldeo por soplado bajo una alta presión (referido en el Documento de Patente 2). Sin embargo, en este método, tienden a tener lugar problemas tales como forma defectuosa del producto moldeado resultante, procedimiento que exige mucho tiempo complicado y resistencia a la deslaminación deteriorada.

Documento de Patente 1: JP 2000-254963A

Documento de Patente 2: JP 2001-206336A

Además, cada uno de los siguientes documentos se refiere a botellas multicapa: patente europea EP 1 475 308 A1, patente europea EP 1 449 646 A1, patente europea EP 1 405 874 A1, patente europea EP 1 354 906 A1, patente europea EP 1 902 838 A1.

5

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

10

Un objeto de la presente invención es resolver los anteriores problemas convencionales y proporcionar una botella multicapa sin casos de deslaminación en la caída o en la exposición a impacto, que no requiera que se conforme en formas específicas con menos irregularidades o menos curvas para inhibir la deslaminación y presente una gran libertad de elección de diseño.

15

Como resultado de investigaciones extensas e intensivas con respecto a la resistencia a la deslaminación de botellas multicapa, los presentes autores han encontrado que cuando se forma una capa de barrera con una composición específica, se reduce mucho una energía de impacto aplicada a la capa de barrera y la botella multicapa resultante tiene mejorada la resistencia a la unión interlamina y se evita que experimente deslaminación en la caída, etc. La presente invención se ha realizado sobre la base del descubrimiento anterior.

20

La solución al problema técnico anterior se consigue proporcionando el objeto como se define en las reivindicaciones.

25

Así, la presente invención se refiere a una botella multicapa que incluye una capa más externa, una capa más interna y al menos una capa de barrera interpuesta entre la capa más externa y la capa más interna, en la que la capa más externa y la capa más interna, se hacen cada una principalmente de un poliéster (A) obtenido por polimerización de un componente de ácido dicarboxílico que contiene 80 % en moles o más de ácido tereftálico con un componente de diol que contiene 80% en moles o más de etilenglicol y la capa de barrera incluye al menos una poliamida (B) obtenida por policondensación de un componente de diamina que contiene 70% en moles o más de m-xililendiamina con un componente de ácido dicarboxílico que contiene 70% en moles o más de un ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y una resina termoplástica (C) cuyo peso molecular medio numérico es de 10 a 65% de un peso molecular medio numérico de la poliamida (B).

30

MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

35

La resina de poliéster termoplástico usada para formar una capa más externa, una capa más interna y opcionalmente una parte de una capa intermedia de la botella multicapa según la presente invención es una resina de poliéster (de ahora en adelante referida simplemente como un "poliéster (A)") que se obtiene por polimerización de un componente de ácido dicarboxílico que contiene ácido tereftálico en una cantidad de 80% en moles o más y preferiblemente 90% en moles o más (inclusive el 100% en moles) con un componente de diol que contiene etilenglicol en una cantidad de 80% en moles o más y preferiblemente 90% en moles o más (inclusive el 100% en moles).

40

El poliéster (A) usado en la presente invención es preferiblemente poli(tereftalato de etileno) debido a que el poli(tereftalato de etileno) es excelente en transparencia, resistencia mecánica, moldeabilidad por inyección y moldeabilidad por estiramiento-soplado.

45

Ejemplos de ácidos dicarboxílicos distintos de ácido tereftálico que pueden estar contenidos en el componente de ácido dicarboxílico incluyen ácido isoftálico, ácido difenil éter-4,4-dicarboxílico, ácido naftaleno-1,4-dicarboxílico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido decano-1,10-dicarboxílico y ácido hexahidrotereftálico. Ejemplos de dioles distintos de etilenglicol que pueden estar contenidos en el componente de diol incluyen: propilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, ciclohexanodimetanol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 2,2-bis(4-hidroxietoxifenil)propano. Además, también se pueden usar oxiácidos tales como ácido p-oxibenzoico como monómero original del poliéster (A).

50

55

El poliéster (A) presenta preferiblemente una viscosidad intrínseca de desde 0,55 a 1,30 y más preferiblemente desde 0,65 a 1,20. Cuando el poliéster (A) presenta una viscosidad intrínseca de 0,55 o más, es posible producir no sólo una preforma multicapa amorfa transparente sino también una botella multicapa con una resistencia mecánica satisfactoria. También, el poliéster (A) con una viscosidad intrínseca de 1,30 o menos no presenta deterioro en la fluidez en el moldeo, dando como resultado la producción facilitada de una botella multicapa.

60

Además, el poliéster (A) a partir del cual se forma principalmente la capa más externa o más interna de la botella multicapa también se puede mezclar con otras resinas termoplásticas o diversos aditivos a menos que su adición afecte negativamente a los efectos deseados de la presente invención. La capa más externa o más interna contiene preferiblemente el poliéster (A) en una cantidad de 90% en peso o más (inclusive el 100% en moles). Ejemplos de las otras resinas termoplásticas incluyen resinas de poliéster termoplástico tales como polietileno-2,6-naftalenodicarboxilato, resinas a base de poliolefina, policarbonatos, poliácilonitrilo, poli(cloruro de vinilo) y poliestireno. Ejemplos de los aditivos incluyen absorbentes de ultravioleta, absorbentes de oxígeno, colorantes y absorbentes de infrarrojos

(aditivos de recalentamiento) para acelerar el calentamiento de la preforma y acortar un tiempo de ciclo en el molde.

La velocidad de transmisión del oxígeno (OTR, por sus siglas en inglés) de la capa de barrera formada en la botella multicapa de la presente invención cuando se mide a una temperatura de 23°C y una humedad relativa (HR) de 60% es preferiblemente 0,2 cc.mm/(m².día.atm) o menos, más preferiblemente 0,15 cc.mm/(m².día.atm) o menos, incluso más preferiblemente 0,10 cc.mm/(m².día.atm) o menos e incluso aún más preferiblemente 0,08 cc.mm/(m².día.atm) o menos en la media. Cuando la OTR de la capa de barrera se encuentra en el intervalo especificado anteriormente, la botella multicapa obtenida presenta una buena propiedad de barrera de gas y es capaz de prolongar una fecha consumible del contenido que se tiene que conservar en la misma.

En la botella multicapa de la presente invención, la capa de barrera está hecha preferiblemente de una mezcla mezclada que contiene al menos dos componentes incluyendo una poliamida (B) obtenida por policondensación de un componente de diamina que contiene 70% en moles o más (inclusive el 100% en moles) de m-xililenodiamina con un componente de ácido dicarboxílico que contiene 70% en moles o más (inclusive el 100% en moles) de un ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y una resina termoplástica (C) cuyo peso molecular medio numérico es de 10 a 65% de un peso molecular medio numérico de la poliamida (B). Cuando se mezcla la poliamida (B) con la resina termoplástica (C) con un peso molecular inferior al de la poliamida (B), la capa de barrera resultante se mejora en flexibilidad y resistencia a la unión interlamina y presenta una buena resistencia a la deslaminación.

La poliamida (B) usada en la presente invención presenta una alta propiedad de barrera y presenta excelentes propiedades incluyendo moldeabilidad por co-inyección y moldeabilidad por co-estiramiento-soplado cuando se moldea junto con el poliéster (A) (principalmente poli(tereftalato de etileno)).

La unidad de diamina contenida en la poliamida (B) contiene una unidad de m-xililenodiamina en una cantidad de 70% en moles o más, preferiblemente 75% en moles o más y más preferiblemente 80% en moles o más. Cuando el contenido de la unidad de m-xililenodiamina en la unidad de diamina es menor que 70% en moles, la poliamida (B) obtenida tiende a deteriorarse en propiedad de barrera de gas. Ejemplos de diaminas distintas de m-xililenodiamina que se pueden usar en la unidad de diamina incluyen, pero no se limitan a, diaminas alifáticas tales como tetrametilendiamina, pentametilendiamina, 2-metilpentanodiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, dodecacetilendiamina 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina; diaminas alicíclicas tales como 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, bis(aminometil)decalina y bis(aminometil)tricyclodecano y diaminas que contienen anillo aromático tales como bis(4-aminofenil) éter, p-fenilendiamina, p-xililenodiamina y bis(aminometil)naftaleno.

La unidad de ácido dicarboxílico contenida en la poliamida (B) contiene una unidad de ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal con 4 a 20 átomos de carbono en una cantidad de 70% en moles o más, preferiblemente 75% en moles o más y más preferiblemente 80% en moles o más. Cuando el contenido de unidad de ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal en la unidad de ácido dicarboxílico se encuentra en el intervalo especificado anteriormente, la poliamida resultante presenta excelente propiedad de barrera de gas y moldeabilidad.

Ejemplos del ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal con 4 a 20 átomos de carbono que se pueden usar en la presente invención incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido undecanodioico y ácido dodecanodioico. Entre estos ácidos α,ω -dicarboxílicos alifáticos lineales, se prefiere el ácido adípico.

En la presente invención, también se puede añadir un ácido dicarboxílico aromático tal como, por ejemplo, ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico como ácido dicarboxílico distinto del ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal en una cantidad de 30% en moles y menos.

Además, también se puede añadir una pequeña cantidad de un controlador de peso molecular tal como monoaminas y ácidos monocarboxílicos en la policondensación para la producción de la poliamida. El componente de ácido dicarboxílico usado en la presente invención contiene preferiblemente de 100 a 70% en moles del ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal con 4 a 20 átomos de carbono y 0 a 30% en moles de los otros ácidos dicarboxílicos aromáticos.

La poliamida (B) se puede producir por un método de policondensación del fundido. Por ejemplo, la poliamida (B) puede ser producida por el método de calentar una sal de nailon obtenida a partir de m-xililenodiamina y ácido adípico a presión en presencia de agua y polimerizando la sal mantenida en un estado fundido mientras se elimina agua añadida y agua condensada a medida que se produce de allí. Alternativamente, la poliamida (B) también se puede producir por el método de añadir directamente m-xililenodiamina a ácido adípico mantenido en un estado fundido para someter estos compuestos a policondensación a presiones normales. En el último método de policondensación, para mantener el sistema de reacción en un estado líquido uniforme, se añade continuamente m-xililenodiamina a ácido adípico y la

reacción de policondensación entre ellos tiene lugar mientras se calienta el sistema de reacción a una temperatura no menor de los puntos de fusión de la oligoamida y la poliamida producida.

5 La poliamida (B) también se puede producir sometiendo además a la poliamida obtenida por la policondensación del fundido a polimerización en estado sólido. El método para producir la poliamida no está limitado en particular y se puede producir la poliamida usando los métodos convencionalmente conocidos y las condiciones de polimerización.

10 El peso molecular medio numérico de la poliamida (B) es de 18.000 a 43.500 y más preferiblemente de 20.000 a 30.000. Cuando el peso molecular medio numérico de la poliamida (B) se encuentra en el intervalo especificado anteriormente, se favorece una moldeabilidad del material de resina en la formación de una botella multicapa y la botella multicapa resultante presenta una excelente resistencia a la deslaminación. Mientras tanto, la poliamida (B) con un peso molecular medio numérico de desde 18.000 a 43.500 presenta una viscosidad relativa de aproximadamente 2,3 a aproximadamente 4,2 y la poliamida (B) con un peso molecular medio numérico de desde 20.000 a 30.000 presenta una viscosidad relativa de aproximadamente 2,44 a aproximadamente 3,19. La viscosidad relativa usada en la presente memoria significa el valor obtenido por medición de una viscosidad de una disolución preparada disolviendo 1 g de la poliamida en 100 ml de un ácido sulfúrico al 96% a 25°C usando un viscosímetro Cannon-Fenske, etc.

20 La poliamida (B) también puede contener un compuesto de fósforo para mejorar una estabilidad de elaboración en el moldeo de fundido o evitar la coloración indeseada de la poliamida (B). Ejemplos del compuesto de fósforo incluyen compuestos de fósforo que contienen metales alcalinos o metales alcalino-térreos. Ejemplos específicos del compuesto de fósforo incluyen fosfatos, hipofosfitos y fosfitos de metales alcalinos o metales alcalino-térreos tales como sodio, magnesio y calcio. Entre estos compuestos de fósforo, se usan preferiblemente hipofosfitos de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos debido a que son excelentes, en particular, en el efecto de evitar la coloración de la poliamida. La concentración del compuesto de fósforo añadido a la poliamida (B) es preferiblemente de 1 a 500 ppm, más preferiblemente 350 ppm o menos y aún más preferiblemente 200 ppm o menos en términos de átomo de fósforo sobre la base de la poliamida (B). Incluso cuando la concentración de átomo de fósforo añadida excede la de 500 ppm, el efecto de evitar la coloración de la poliamida ya no se mejora y más bien tiende a aumentar indeseablemente una turbidez de una película obtenida de la poliamida.

30 El peso molecular medio numérico de la resina termoplástica (C) es de 10 a 65% y más preferiblemente de 20 a 50% del peso molecular medio numérico de la poliamida (B). Cuando el peso molecular medio numérico de la resina termoplástica (C) se encuentra en el intervalo especificado anteriormente, se mejora una moldeabilidad del material de resina en la formación de una botella multicapa. Además, la capa de barrera obtenida presenta una buena fluidez para las capas superficiales (las capas más interna y más externa) cuando se aplica impacto a la botella multicapa resultante, dando como resultado una excelente resistencia a la deslaminación de la botella. Además, cuando el peso molecular medio numérico de la resina termoplástica (C) se encuentra en el intervalo especificado anteriormente, la resina termoplástica (C) con un módulo menor que el de la poliamida (B) presenta una buena dispersabilidad en la capa de barrera, dando como resultado un excelente efecto de mejora de la resistencia a la deslaminación de la botella resultante.

40 El módulo flexural de la resina termoplástica (C) es preferiblemente de 30 a 80% de un módulo flexural de la resina (B) de poliamida cuando se miden según ASTM D790. Cuando el módulo flexural de la resina (C) termoplástica se encuentra en el intervalo especificado anteriormente, la capa de barrera obtenida presenta una buena flexibilidad y, por lo tanto, presenta una buena fluidez en las capas superficiales, dando como resultado una excelente resistencia a la deslaminación de la botella multicapa resultante. El módulo flexural de la poliamida (B) es preferiblemente de 3 a 5 GPa.

50 La resina (C) termoplástica se puede preparar a partir de una sola clase de resina o una mezcla mezclada de una pluralidad de resinas. La resina termoplástica (C) no está limitada en particular, y se selecciona preferiblemente de las resinas capaces de presentar una buena transparencia cuando se mezclan con la poliamida (B). Ejemplos de la resina termoplástica (C) incluyen poliamidas, resinas fenoxi en forma de un polihidroxi éter con un grupo α -glicol en uno o en ambos extremos terminales del mismo y poli(ácidos glicólicos).

55 Entre estas resinas como la resina termoplástica (C), se prefieren especialmente las resinas fenoxi en forma de polihidroxi éter con un grupo α -glicol en uno o en ambos extremos terminales de las mismas, debido a que una mezcla mezclada de la resina termoplástica (C) y la poliamida (B) presenta una excelente transparencia cuando se estira y la botella multicapa resultante presenta una excelente resistencia a la deslaminación debido a una buena interacción entre la poliamida (B) y el poliéster (A) que se ejerce por los grupos hidroxilo contenidos en una cadena molecular del polihidroxi éter.

60 También, los poli(ácidos glicólicos) se usan preferiblemente como la resina termoplástica (C). Los poli(ácidos glicólicos) están en forma de un polímero que contiene una unidad repetitiva representada por la fórmula: [-O-CH₂-CO-]. El contenido de la unidad repetitiva en los poli(ácidos glicólicos) es preferiblemente 60% en peso o más, más preferiblemente 70% en peso o más e incluso más preferiblemente 80% en peso o más. Ejemplos de unidades repetitivas distintas de la unidad repetitiva anterior [-O-CH₂-CO-] que pueden estar contenidas en los poli(ácidos

5 glicólicos) incluyen $-O-(CH_2)_n-O-CO-(CH_2)_m-CO-$ en la que n es un número de 1 a 10 y m es un número de 0 a 10; $-O-CH[(CH_2)_j]H-CO-$ en la que j es un número de 1 a 10; $-O-(CR^1R^2)_k-CO-$ en la que R^1 y R^2 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono y k es un número de 2 a 10; $-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CO-$ y $-O-CH_2-O-CH_2-CH_2-$. Los poli(ácidos glicólicos) se pueden controlar en el punto de fusión, el peso molecular y la viscosidad mediante la introducción de estas unidades repetitivas en los mismos.

10 La resina termoplástica (C) es especialmente preferiblemente una poliamida debido a la excelente transparencia de una mixtura mezclada de la misma con la poliamida (B) cuando se estira así como excelente compatibilidad con la poliamida (B). Ejemplos de la poliamida utilizable como la resina termoplástica (C) incluyen, pero no se limitan en particular a, homopolímeros tales como poli(ácido 6-aminohexanoico) (PA-6) también conocido como poli(caprolactama), poli(hexametilenadipamida) (PA-6,6), poli(ácido 7-aminoheptanoico) (PA-7), poli(ácido 10-aminodecanoico) (PA-10), poli(ácido 11-aminoundecanoico) (PA-11), poli(ácido 12-aminododecanoico) (PA-12), poli(hexametilenosebacamida) (PA-6,10), poli(hexametilenoazelamida) (PA-6,9) y poli(tetrametilenoadipamida) (PA-4,6); poliamidas alifáticas tales como copolímero de caprolactama/hexametilenoadipamida (PA-6,6/6), copolímero de hexametilenoadipamida/caprolactama (PA-6/6,6) y poli(m-xilileno adipamida) (PA-MXD6) y poliamidas semiaromáticas amorfas tales como poli(hexametilenoisoftalamida) (PA-6I), copolímero de hexametilenoisoftalamida/hexametilenoftalamida (PA-6I/6T), poli(m-xililenoisoftalamida) (PA-MXDI), copolímero de caprolactama/m-xililenoisoftalamida (PA-6/MXDI) y copolímero de caprolactama/hexametilenoisoftalamida (PA-6/6I).

20 La resina termoplástica (C) utilizada en la presente invención es preferiblemente un oligómero de poliamida o una poliamida de bajo peso molecular que se obtiene por policondensación de un componente de diamina que contiene 70% en moles o más (inclusive el 100% en moles) de m-xililendiamina con un componente de ácido dicarboxílico que contiene 50% en moles o más (inclusive el 100% en moles) de un ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal con 4 a 20 átomos de carbono.

25 El método de mezcla de la poliamida (B) con la resina termoplástica (C) no está limitado en particular. La poliamida (B) y la resina termoplástica (C) se pueden mezclar en seco entre sí en la producción de una preforma de la botella. Alternativamente, la poliamida (B) y la resina termoplástica (C) se pueden mezclar fundidas entre sí usando un extrusor de un solo husillo, un extrusor de doble husillo, etc., previamente a la producción de una preforma de la botella o se pueden mezclar fundidas entre sí para preparar una mezcla maestra compuesta por estas resinas.

30 La capa de barrera se hace preferiblemente principalmente de la poliamida (B). Desde el punto de vista de una buena propiedad de barrera, el contenido de la poliamida (B) en la capa de barrera es más preferiblemente el 70% en peso o más e incluso más preferiblemente 80% en peso o más. Dependiendo de las clases de resinas o similares que se tienen que añadir a la poliamida (B), si el contenido de las resinas o similares en la capa de barrera es mayor que el 30% en peso, la OTR anterior de la capa de barrera tiende a exceder de 0,2 cc.mm/(m².día.atm), resultando una propiedad de barrera deteriorada de la misma.

40 En la presente invención, el contenido de la resina termoplástica (C) en la capa de barrera es preferiblemente de 1 a 20% en peso, más preferiblemente de 2 a 15% en peso e incluso más preferiblemente de 2 a 10% en peso sobre la base del peso de la capa de barrera. Cuando el contenido de la resina termoplástica (C) en la capa de barrera se encuentra en el intervalo especificado anteriormente, mejora una moldeabilidad del material de resina en la formación de una botella multicapa y la botella multicapa resultante presenta una excelente resistencia a la deslaminación.

45 La resina termoplástica (C) se dispersa en la capa de barrera, por ejemplo, en forma de una forma de disco cuya porción central presenta un espesor mayor que el de una porción periférica del mismo (forma de disco), una forma de isla, una forma de barra pequeña o una forma de balón de Rugby desinflado. La forma (área, eje principal y eje secundario) de los dominios individuales de la resina termoplástica (C) dispersada en la capa de barrera cuando se ve en sección de la capa de barrera satisface preferiblemente los siguientes requerimientos (1) a (3):

50 Área (valor medio) $< 0,054 \mu\text{m}^2$ (1)

Eje principal (valor medio) $< 0,6 \mu\text{m}$ (2)

55 Eje secundario (valor medio) $< 0,09 \mu\text{m}$ (3).

60 El área, el eje principal y el eje secundario se pueden medir mediante observación de una sección de un trozo de corte ultrafino con un espesor de aproximadamente 0,1 μm que se corta horizontalmente de la botella multicapa de pie, desde una dirección vertical de la botella multicapa de pie, usando un microscopio. En la botella multicapa de la presente invención, la resina termoplástica (C) se dispersa normalmente en la capa de barrera en forma de una forma de plato llano debido al estiramiento de la capa de barrera. Por lo tanto, cuando se observa la capa de barrera desde una dirección vertical de la botella multicapa de pie, la forma de los dominios individuales de la resina termoplástica (C) dispersada en la misma satisface los requerimientos anteriores (1) a (3). El área de los dominios individuales de la resina termoplástica (C) dispersada en la capa de barrera es más preferiblemente de 0,01 a 0,054 μm^2 , el eje principal

de la misma es más preferiblemente no menor que 0,1 μm pero menor que 0,6 μm y el eje secundario de la misma es más preferiblemente no menor que 0,01 μm pero menor que 0,09 μm . La relación del eje principal al eje secundario (eje principal/eje secundario) es preferiblemente de 1,1 a 100, más preferiblemente de 2 a 50 e incluso más preferiblemente de 3 a 10.

5 Cuando la forma de los dominios individuales de la resina termoplástica (C) dispersada en la capa de barrera satisface los requerimientos anteriores, una energía de impacto aplicada a la botella se reduce fácilmente en el interior de la capa de barrera y se absorbe fácilmente por la resina termoplástica (C) dispersada en la misma. Como resultado, la botella multicapa obtenida presenta una excelente resistencia a la deslaminación.

10 Además, la capa de barrera también puede contener una resina (D) distinta de la poliamida (B) o la resina termoplástica (C), por ejemplo, una clase o diversas clases de resinas tales como nailon 6, nailon 66, nailon 6,66, nailon 6I/6T, poliésteres, poliolefinas y resinas fenoxi a menos que la adición de estas resinas afecte negativamente a los efectos deseados de la presente invención. Además, la capa de barrera también puede contener diversos aditivos. Los ejemplos de los aditivos incluyen cargas inorgánicas tales como fibras de vidrio y fibras de carbono; cargas inorgánicas con forma de placa tales como partículas de vidrio, talco, caolín, mica, montmorillonita y arcilla organizada; modificadores de impacto tales como diversos elastómeros; agentes de nucleación; lubricantes tales como compuestos a base de amidas grasas, compuestos a base de sal metálica de ácidos grasos y compuestos a base de amidas grasas; antioxidantes tales como compuestos de cobre, compuestos a base de halógeno orgánicos o inorgánicos, compuestos a base de fenoles impedidos, compuestos a base de aminas impedidas, compuestos a base de hidrazina, compuestos a base de azufre y compuestos a base de fósforo; estabilizantes por calor; agentes anti-coloración; absorbedores de luz ultravioleta tales como compuestos a base de benzotriazol; agentes liberadores del molde; plastificantes; colorantes; retardantes de llama; compuestos capaces de impartir una función eliminadora de oxígeno para la capa de barrera tales como compuestos que contienen cobalto y compuestos alcalinos capaces de evitar la gelificación de poliamidas.

20 La botella multicapa de la presente invención puede presentar a veces porciones con una baja proporción de estiramiento (de 1 a 2,5 veces) dependiendo de la forma de la preforma o botella. Las porciones con dicha proporción de estiramiento baja tienden a blanquearse cuando se absorbe en ellas agua. Por lo tanto, si se requiere, se puede añadir un agente anti-blanqueamiento a la capa de barrera para evitar el blanqueamiento de la capa de barrera, permitiendo de ese modo la producción de una botella multicapa con una buena transparencia.

25 El agente anti-blanqueamiento se prepara a partir de una sal metálica de ácido alifático con 18 a 50 átomos de carbono y preferiblemente 18 a 34 átomos de carbono. Se espera que la sal metálica de ácido alifático con 18 o más átomos de carbono muestre un buen efecto anti-blanqueamiento, mientras se dispersa de manera uniforme en la capa de barrera la sal metálica de ácido alifático con 50 o menos átomos de carbono. El ácido alifático puede ser ramificado o puede tener dobles enlaces. Ejemplos de los ácidos alifáticos preferidos incluyen ácidos alifáticos saturados lineales tales como ácido esteárico (C18), ácido eicosanoico (C20), ácido behénico (C22), ácido montanoico (C28) y ácido tricontanoico (C30). Ejemplos de metales capaces de formar una sal con estos ácidos alifáticos incluyen, pero no se limitan a, sodio, potasio, litio, calcio, bario, magnesio, estroncio, aluminio y cinc. De estos metales, se prefieren sodio, potasio, litio, calcio, aluminio y cinc.

35 Las sales metálicas de ácidos alifáticos se pueden usar solas o en combinación con dos cualesquiera o más de las mismas. En la presente invención, aunque el tamaño de partícula de las sales metálicas de ácidos alifáticos no está limitado en particular, las sales metálicas de ácidos alifáticos presentan preferiblemente un tamaño de partícula de 0,2 mm o menor puesto que dichas partículas pequeñas se dispersan de manera uniforme fácilmente en la capa de barrera.

40 La cantidad de la sal metálica de ácido alifático añadida es preferiblemente de 0,005 a 1,0 parte en peso, más preferiblemente de 0,05 a 0,5 partes en peso e incluso más preferiblemente de 0,12 a 0,5 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de una cantidad total de la capa de barrera. Cuando la cantidad de la sal metálica de ácido alifático añadida a la capa de barrera es 0,005 partes en peso o más sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad total de la capa de barrera, se espera que la capa de barrera presente un buen efecto anti-blanqueamiento. Cuando la cantidad de la sal metálica de ácido alifático añadida a la capa de barrera es 1,0 parte en peso o menos sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad total de la capa de barrera, la botella multicapa resultante mantiene una turbidez baja.

55 Alternativamente, se puede añadir un compuesto seleccionado del grupo que consiste en los siguientes compuestos de diamida y compuestos de diéster como agente anti-blanqueamiento en vez de la sal metálica de ácido alifático anterior. Los compuestos de diamida y los compuestos de diéster se pueden añadir respectivamente solos o en forma de una mezcla de dos cualesquiera o más de los mismos o uno o más compuestos de diamida se pueden usar junto con uno o más compuestos de diéster.

60 Los compuestos de diamida se pueden producir haciendo reaccionar un ácido alifático con 8 a 30 átomos de carbono con una diamina con 2 a 10 átomos de carbono. Se espera que los compuestos de diamida obtenidos a partir de un ácido alifático con 8 o más átomos de carbono y una diamina con 2 o más átomos de carbono muestren un buen efecto

anti-blanqueamiento, mientras que los compuestos de diamida obtenidos a partir de un ácido alifático con 30 o menos átomos de carbono y una diamina con 10 o menos átomos de carbono se dispersen de manera uniforme en la capa de barrera. Los ácidos alifáticos pueden ser ramificados o pueden tener dobles enlaces. De estos ácidos alifáticos, se prefieren los ácidos alifáticos saturados lineales.

Ejemplos del componente de ácido alifático de los compuestos de diamida incluyen ácido esteárico (C18), ácido eicosanoico (C20), ácido behénico (C22), ácido montanoico (C28) y ácido triacontanoico (C30). Ejemplos del componente de diamina de los compuestos de diamida incluyen etilendiamina, butilendiamina, hexanodiamina, xililendiamina y bis(aminometil)ciclohexano. En la presente invención, se pueden usar convenientemente los compuestos de diamida producidos de la combinación de estos componentes. De estos compuestos de diamida, se prefieren los compuestos de diamida obtenidos a partir de un ácido alifático con 8 a 30 átomos de carbono y una diamina compuesta principalmente por etilendiamina y compuestos de diamida obtenidos a partir de un ácido alifático compuesto principalmente por ácido montanoico y una diamina con 2 a 10 átomos de carbono.

Los compuestos de diéster se pueden producir haciendo reaccionar un ácido alifático con 8 a 30 átomos de carbono con un diol con 2 a 10 átomos de carbono. Se espera que los compuestos de diéster obtenidos a partir de un ácido alifático con 8 o más átomos de carbono y un diol con 2 o más átomos de carbono muestren un buen efecto anti-blanqueamiento, mientras que los compuestos de diéster obtenidos a partir de un ácido alifático con 30 o menos átomos de carbono y un diol con 10 o menos átomos de carbono se dispersen de manera uniforme en la capa de barrera. Los ácidos alifáticos pueden ser ramificados o pueden tener dobles enlaces. De estos ácidos alifáticos, se prefieren los ácidos alifáticos saturados lineales.

Ejemplos del componente de ácido alifático de los compuestos de diéster incluyen ácido esteárico (C18), ácido eicosanoico (C20), ácido behénico (C22), ácido montanoico (C28) y ácido triacontanoico (C30). Ejemplos de componente de diol de los compuestos de diéster incluyen etilenglicol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, xililenglicol y ciclohexanodimetanol. En la presente invención, se pueden usar convenientemente los compuestos de diéster producidos de la combinación de estos componentes. De estos compuestos de diéster, se prefieren los compuestos de diéster obtenidos a partir de un ácido alifático compuesto principalmente por ácido montanoico y un diol compuesto principalmente por etilenglicol y/o 1,3-butanodiol.

La cantidad añadida del compuesto de diamida y/o el compuesto de diéster es preferiblemente de 0,005 a 1,0 parte en peso, más preferiblemente de 0,05 a 0,5 partes en peso e incluso más preferiblemente de 0,12 a 0,5 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad total de la capa de barrera. Cuando la cantidad del compuesto de diamida y/o el compuesto de diéster añadida a la capa de barrera es 0,005 partes en peso o más sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad total de la capa de barrera, se espera que la capa de barrera presente un buen efecto anti-blanqueamiento. Cuando la cantidad del compuesto de diamida y/o el compuesto de diéster añadida a la capa de barrera es 1,0 parte en peso o menos sobre la base de 100 partes en peso de la cantidad total de la capa de barrera, la botella multicapa resultante mantiene una turbidez baja.

El agente anti-blanqueamiento se puede añadir a la capa de barrera por métodos de mezcla convencionalmente conocidos. Por ejemplo, se pueden cargar gránulos de la poliamida (B) y el agente anti-blanqueamiento en un envase hueco rotatorio y mezclarlos juntos en el mismo. Alternativamente, se puede adoptar dicho método en el que después de producir una composición que contiene la poliamida (B) y una alta concentración del agente anti-blanqueamiento, la composición de resina así producida se diluye con gránulos de la poliamida (B) que no contiene agente anti-blanqueamiento para preparar una composición de resina con una concentración predeterminada del agente anti-blanqueamiento, seguido por amasado del fundido de la composición diluida resultante o tal método en que después de amasado del fundido, la composición de resina resultante se conforma sucesivamente mediante un método de moldeo por inyección, etc.

Cuando se usa el agente anti-blanqueamiento, se puede evitar que la capa de barrera experimente blanqueamiento inmediatamente después de la producción de la botella multicapa. Además, incluso después de conservarse durante un largo periodo de tiempo en condiciones sin blanqueamiento o de apenas blanqueamiento, también se puede evitar que la capa de barrera experimente blanqueamiento. Más específicamente, incluso cuando la botella multicapa que se ha conservado durante un periodo de tiempo largo en tales condiciones en que la botella no presenta blanqueamiento o casi no presenta blanqueamiento incluso sin añadir el agente anti-blanqueamiento a la misma, por ejemplo, a una temperatura de 23°C y una humedad relativa de 50%, se expone a una alta humedad, puesta en contacto con agua o agua hervida o calentada a una temperatura mayor que la temperatura de transición vítrea de las resinas, el caso de blanqueamiento en la misma se inhibe de manera similar a inmediatamente después de moldeo.

La botella multicapa de la presente invención puede ser producida por el siguiente procedimiento. Es decir, por ejemplo, usando una máquina de moldeo por inyección equipada con dos cilindros de inyección, el poliéster (A) se inyecta desde el cilindro de inyección en el lado de la superficie y una mixtura mezclada de la poliamida (B) y la resina termoplástica (C) se inyecta desde el cilindro de inyección en el lado del núcleo, en una cavidad de molde de metal por respectivos canales secundarios calientes de molde de metal para producir una preforma multicapa y después la preforma multicapa

obtenida se somete a moldeo por estiramiento-soplado biaxial por métodos conocidos convencionalmente para obtener la botella multicapa.

5 En general, la preforma multicapa puede ser moldeada por soplado por métodos convencionalmente conocidos tales como un denominado método de parison en frío y un denominado método de parison en caliente. Por ejemplo, se puede usar el método en que después de calentar una superficie de la preforma multicapa a una temperatura de 80 a 120°C, se estira la preforma multicapa en una dirección axial de la misma por medios mecánicos tales como una inserción de varilla de núcleo y después se sopla un aire a alta presión normalmente presurizado a de 2 a 4 MPa en la preforma multicapa para someter la preforma a estiramiento y moldeo por soplado en una dirección lateral de la misma o el método en que después de cristalizar una porción de la boca de la preforma multicapa y calentar una superficie de la preforma multicapa a una temperatura de 80 a 120°C, la preforma multicapa se somete a moldeo por soplado en un molde de metal calentado a una temperatura de 90 a 150°C.

15 En la presente invención, la temperatura de calentamiento de la preforma es preferiblemente de 90 a 110°C y más preferiblemente de 95 a 108°C. Cuando la temperatura de calentamiento de la preforma es 90°C o mayor, se evita que la capa de barrera o la capa de PET experimente estirado en frío y blanqueamiento debido a suficiente calentamiento. Cuando la temperatura de calentamiento de la preforma es 110°C o menor, se evita que la capa de barrera experimente cristalización y blanqueamiento y se evita además que la botella multicapa resultante se deteriore en resistencia a la deslaminación.

20 Desde los puntos de vista de excelente propiedad de barrera y moldeabilidad, la botella multicapa de la presente invención preferiblemente presenta una estructura de tres capas construida sucesivamente a partir de una capa de poliéster (A), una capa de barrera y una capa de poliéster (A) o una estructura de cinco capas construida sucesivamente a partir de una capa de poliéster (A), una capa de barrera, una capa de poliéster (A), una capa de barrera y una capa de poliéster (A).

30 La botella multicapa con una estructura de tres capas o una estructura de cinco capas puede ser producida sometiendo una preforma multicapa con una estructura de tres capas o una estructura de cinco capas a moldeo por estiramiento-soplado biaxial por métodos convencionalmente conocidos. El método de producción de la preforma multicapa con una estructura de tres capas o una estructura de cinco capas no está limitada en particular y se puede usar cualquier método convencionalmente conocido adecuado. Por ejemplo, usando una máquina de moldeo por inyección con un cilindro de inyección en el lado superficial para inyectar el poliéster (A) que forma las capas más interna y más externa de la preforma multicapa y un cilindro de inyección del lado del núcleo para inyectar la mezcla de resina mezclada formando la capa de barrera, primero se inyecta el poliéster (A) desde la máquina de moldeo por inyección y después la mezcla de resina mezclada que forma la capa de barrera y el poliéster (A) se inyecta al mismo tiempo desde la máquina de moldeo por inyección y además se inyecta desde allí una cantidad necesaria del poliéster (A) para llenar una cavidad del molde de metal, produciendo de ese modo la preforma multicapa con una estructura de tres capas construida sucesivamente a partir de una capa de poliéster (A), una capa de barrera y una capa de poliéster (A).

40 También, usando la misma máquina de moldeo por inyección que se usó anteriormente, se inyecta primero el poliéster (A) de la máquina de moldeo por inyección y después se inyecta la mezcla de resina mezclada que forma la capa de barrera solamente de la máquina de moldeo por inyección y finalmente se inyecta el poliéster (A) de allí para llenar la cavidad del molde de metal, produciendo de ese modo la preforma multicapa con una estructura de cinco capas construida sucesivamente de una capa de poliéster (A), una capa de barrera, una capa de poliéster (A), una capa de barrera y una capa de poliéster (A).

Mientras tanto, el método para la producción de la preforma multicapa no se limita sólo a los métodos anteriores.

50 El espesor de la capa de poliéster (A) en la botella multicapa es preferiblemente de 0,01 a 1 mm y el espesor de la capa de barrera en la misma es preferiblemente de 0,005 a 0,2 mm (de 5 a 200 µm). El espesor de la botella multicapa no es necesariamente constante por una parte entera de la misma y normalmente está en el intervalo de 0,2 a 1,0 mm.

55 En la botella multicapa obtenida sometiendo la preforma multicapa a moldeo por estiramiento-soplado biaxial, se puede proporcionar la capa de barrera al menos en una porción del cilindro de la botella multicapa para permitir que la botella presente una buena propiedad de barrera de gas. Sin embargo, cuando la capa de barrera se extiende hasta cerca de un extremo de la punta de una porción de la boca de la botella, se puede mejorar más la propiedad de barrera de gas de la botella multicapa.

60 El porcentaje en peso de la capa de barrera en la botella multicapa de la presente invención es preferiblemente de 1 a 20% en peso, más preferiblemente de 2 a 15% en peso e incluso más preferiblemente de 3 a 10% en peso sobre la base de un peso total de la botella multicapa. Cuando el porcentaje en peso de la capa de barrera se encuentra en el intervalo especificado anteriormente, la botella multicapa resultante presenta una buena propiedad de barrera de gas y la preforma multicapa se moldea fácilmente como precursor en la botella multicapa.

Se evita que se produzca deslaminación en la botella multicapa de la presente invención incluso en la caída o en la exposición a impacto. Además, la botella multicapa presenta una gran libertad de diseño sin limitaciones a unas formas específicas con menos irregularidades o menos curvas debido a menos casos de deslaminación incluso cuando la botella es de tal forma que tiene irregularidades o curvas. La botella multicapa de la presente invención se usa adecuadamente para almacenar y conservar diversos productos en la misma. Ejemplos de los productos almacenados o conservados en la botella multicapa incluyen bebidas líquidas tales como bebida carbonatada, zumo, agua, leche, sake, whisky, shochu, café, té, bebida de la jalea y bebida sana, aderezos tales como aderezo líquido, salsa, salsa de soja, aliño y stock para sopa líquido, comestibles elaborados líquidos, baño de belleza, tales como sopa líquida, fármacos líquidos, lavado de belleza, loción corporal, acondicionadores del cabello, tinte para el cabello, champú, etc.

EJEMPLOS

La presente invención se describirá con más detalle a continuación con referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, estos ejemplos sólo son ilustrativos y no se desea que limiten la invención a los mismos. Mientras tanto, se evaluaron diversas propiedades de la botella multicapa por los siguientes métodos.

(1) Resistencia a la Deslaminación.

La resistencia a la deslaminación de la botella multicapa se evaluó por una altura (cm) de deslaminación cuando se mide sometiendo la botella a ensayo de caída para envases según un Procedimiento B de ASTM D2463-95. La mayor altura de deslaminación indica una mayor resistencia a la deslaminación. Específicamente, primero, se llenó la botella multicapa que se tenía que ensayar con agua y se tapó y después de dejó caer verticalmente de manera que una porción del fondo de la botella multicapa chocara contra el suelo, para observar de manera visual el caso de deslaminación en la misma. Se repitió el ensayo de caída mientras se aumentaba la altura de caída de las botellas multicapa a intervalos de 15 cm y se determinó la altura mínima de caída a la que la botella multicapa experimentaba deslaminación como la altura de deslaminación de la botella multicapa. El número de las botellas multicapa sometido al ensayo de caída fue 30.

(2) Velocidad de Transmisión de Oxígeno (OTR)

Se midió la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) a 23°C y una humedad relativa de 50% según ASTM D3985 usando un aparato de medición "OX-TRAN 10/50A" disponible de Modern Controls Corp. Mientras tanto, se midió la OTR de la capa de barrera separando y muestreando sólo de la capa de barrera de la botella multicapa. En el caso en que era difícil separar y muestrear la capa de barrera solamente de la botella, la OTR de la capa de barrera se pudo determinar como sigue. Es decir, una porción del cilindro de la botella compuesta por las capas de poliéster (A) y la capa de barrera se corta en una lámina y la OTR de la capa de barrera sólo se calcula de OTR medida de la lámina, los espesores de las capas respectivas medidos por un microscopio, etc., y la OTR de las capas de poliéster (A) medidas por separado. Además, la OTR de la capa de barrera sólo se pudo calcular también de OTR de la botella, superficie de la botella y espesores de las respectivas capas.

(3) Condición de Dispersión de Resina Termoplástica (C)

La capa de barrera sólo se separa de una porción del cilindro de la botella multicapa producida por moldeo por soplado y embebida en una resina epoxídica. Después de la terminación del curado de la resina epoxídica, la botella multicapa se cortó verticalmente en una dirección longitudinal (MD) de la misma usando un ultra-micrótomo "CR-X Power Tome XL" disponible de Boeckeler Instruments Corp., para preparar un trozo de ensayo con un espesor de aproximadamente 0,1 µm. El trozo de ensayo así preparado se recogió en una malla cilíndrica y se observó por microscopio. Mientras tanto, se tiñó el trozo de ensayo ultrafino obtenido con vapor de cloruro de rutenio y se observó para determinar una condición de dispersión de la resina termoplástica (C) en el mismo según una sombra o contraste de teñido. Se realizó la observación por microscopio usando un microscopio de transmisión electrónica para observación de superficies "S4800" disponible de Hitachi Limited en las condiciones de medida incluyendo un voltaje de aceleración de 30 kV, una corriente de 10 mA, un aumento de la medición de 25.000 veces y un modo de medición TEM.

EJEMPLO 1

En las siguientes condiciones, los materiales de resina originales fueron moldeados por inyección para formar una preforma de tres capas (27 g) construida sucesivamente a partir de una capa de poliéster (A), una capa de barrera y una capa de poliéster (A). Después de enfriamiento, se calentó la preforma resultante y se sometió a moldeo por estiramiento-soplado biaxial, obteniéndose de ese modo una botella multicapa.

Poliéster (A)

Poli(tereftalato de etileno) "RT543C" disponible de Nippon Unipet Co., Ltd.

Viscosidad intrínseca: 0,75 cuando se mide a 30°C en un disolvente mixto que contiene fenol y tetracloroetano a una relación en peso de 6/4.

5 Poliamida (B)

Poli-m-xilileno adipamida "MX Nailon S6007 (producto de polimerización de estado sólido)" disponible de Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.

10 Peso molecular medio numérico: 23.500

Viscosidad relativa: 2,70 cuando se mide a 25°C en una disolución preparada por disolución de 1 g de la resina en 100 ml de ácido sulfúrico al 96%.

15 Módulo flexural: 4,5 GPa (ASTM D790)

Resina Termoplástica (C)

Resina fenoxi "Grado PKHB" disponible de InChem Corp.

20

Peso molecular medio numérico: 9.500

Punto de transición vítrea (Tg): 84°C

25 Módulo flexural: 2,9 GPa (ASTM D790)

Poliamida (B)/Resina Termoplástica (C)

95/5 (relación en peso)

30

Forma de Preforma de Tres Capas

Longitud completa: 95 mm; diámetro externo: 22 mm; espesor de la pared: 4,2 mm

35 La preforma de tres capas se produjo usando una máquina de moldeo por inyección (Modelo: "M200"; tipo moldeo de cuatro tiros) disponible de Meiki Seisakusho Co., Ltd.

Condiciones de Moldeo para Preforma de Tres capas:

40 Temperatura del cilindro de inyección del lado superficial: 280°C
Temperatura del cilindro de inyección del lado del núcleo: 260°C

Temperatura del Canal Secundario del Molde: 280°C

45 Temperatura del agua de enfriamiento del molde: 15°C

Proporción de resina de barrera en la preforma: 5% en peso

Forma de Botella Multicapa

50

Longitud completa: 223 mm; diámetro externo: 65 mm; capacidad: 500 ml;
forma del fondo: forma de champán; sin hoyos en una porción del cilindro.

55 Mientras tanto, se realizó el moldeo por estiramiento-soplado biaxial usando una máquina de moldeo por soplado (Modelo: "EFB100ET") disponible de Frontier Inc. Condiciones de Moldeo por Estiramiento-Soplado Biaxial

Temperatura de calentamiento de la preforma: 108°C

60 Presión aplicada a varilla de estiramiento: 0,5 MPa

Presión de soplado primaria: 1,1 MPa

Presión de soplado secundaria: 2,5 MPa

- Tiempo de retardo de soplado primario: 0,34 s
- Tiempo de soplado primario: 0,30 s
- 5 Tiempo de soplado secundario: 2,0 s
- Tiempo de evacuación de soplado: 0,6 s
- 10 Temperatura del molde: 30°C
- El porcentaje en peso de la capa de barrera fue el 5% en peso sobre la base de un peso total de la botella multicapa resultante. Los resultados de la evaluación de la botella multicapa se muestran en la Tabla 1.
- 15 EJEMPLOS 2 A 8 Y EJEMPLOS COMPARATIVOS 1 A 3
- Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 salvo que se cambió la composición de la capa de barrera a las mostradas en las Tablas 1 a 3, obteniendo de ese modo botellas multicapa. Los resultados de la evaluación de las botellas multicapa así obtenidos se muestran en las Tablas 1 a 3.
- 20 Los significados de las abreviaturas de las resinas mostradas en las Tablas 1 a 3 son como sigue.
- (1) 6007
- 25 Poli-m-xilileno adipamida "MX Nylon S6007" (producto de polimerización de estado sólido) disponible de Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.
- Peso molecular medio numérico: 23.500
- 30 Viscosidad relativa: 2,70
- Módulo flexural: 4,5 GPa
- (2) 6.121
- 35 Poli-m-xilileno adipamida "MX Nylon S6121" (producto de polimerización de estado sólido) disponible de Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.
- Peso molecular medio numérico: 40.000
- 40 Viscosidad relativa: 3,94
- Módulo flexural: 4,5 GPa
- (3) PKHB
- 45 Resina fenoxi "Grado PKHB" disponible de InChem Corp.
- Peso molecular medio numérico: 9.500
- 50 Punto de transición vítrea (Tg): 84°C
- Módulo flexural: 2,9 GPa
- (4) PKFE
- 55 Resina fenoxi "Grado PKFE" disponible de InChem Corp.
- Peso molecular medio numérico: 16.000
- 60 Punto de transición vítrea (Tg): 98°C
- Módulo flexural: 2,9 GPa
- (5) Oligómero

Oligómero de poliamida producido por policondensación de m-xililenodiamina con ácido adípico

Peso molecular medio numérico: 5.000

5

Módulo flexural: 3,5 GPa

(6) 1015B

10

Nailon 6 "Grado: 1015B" disponible de Ube Kosan Co., Ltd.
Peso molecular medio numérico: 15.000

Módulo flexural: 2,5 GPa

15

(7) 2015B

Nailon 66 "Grado: 2015B" disponible de Ube Kosan Co., Ltd.

Peso molecular medio numérico: 15.300

20

Viscosidad relativa: 2,5

Módulo flexural: 3,0 GPa

25

(8) 2020B

Nailon 66 "Grado: 2020B" disponible de Ube Kosan Co., Ltd.

Peso molecular medio numérico: 19.800

30

Viscosidad relativa: 2,9

Módulo flexural: 3,0 GPa

35

La viscosidad relativa y el módulo flexural se midieron por los mismos métodos como se describió anteriormente.

TABLA 1

	Ejemplos			
	1	2	3	4
Resinas para capa de barrera				
Poliamida (B)	6.007	6.007	6.007	6.121
Resina termoplástica (C)	PKHB	PKHB	Oligómero	PKFE
Resina (D)	—	—	—	—
Composición de capa de barrera (% en peso)				
Poliamida (B)	95	90	93	93
Resina termoplástica (C)	6	10	7	7
Resina (D)	—	—	—	—
Mn de resina termoplástica (C)/Mn de poliamida (B) ¹⁾ (%)	40	40	21	41
Mn de resina (D)/Mn de poliamida (B) ¹⁾ (%)	—	—	—	—
Módulo de resina termoplástica (C)/ Módulo de poliamida (B) (%)	64	64	78	64
Condición de dispersión de resina termoplástica (C)				

	Ejemplos			
	1	2	3	4
Área (μm^2)	0,016	0,024	—	0,022
Eje principal (μm)	0,364	0,523	—	0,440
Eje secundario (μm)	0,055	0,058	—	0,061
Resistencia a la deslaminación (cm)	300	325	270	307
OTR de capa de barrera (cc.mm/(m ² .día-atm))	0,009	0,008	0,010	0,009

Nota 1) Mn: Peso molecular medio numérico

TABLA 2

	Ejemplos			
	5	6	7	8
Resinas para capa de barrera				
Poliamida (B)	6.121	6.007	6.121	6.007
Resina termoplástica (C)	PKHB	2015B	2015B	1015B
Resina (D)	—	—	—	2.020B
Composición de capa de barrera (% en peso)				
Poliamida (B)	97	90	90	90
Resina termoplástica (C)	3	10	10	6,7
Resina (D)	—	—	—	3,3
Mn de resina termoplástica (C)/Mn de poliamida (B) ¹⁾ (%)	24	64	38	64
Mn de resina (D)/Mn de poliamida (B) ¹⁾ (%)	—	—	—	85
Módulo de resina termoplástica (C)/ Módulo de poliamida (B) (%)	64	64	64	56
Condición de dispersión de resina termoplástica (C)				
Área (μm^2)	0,016	0,045	0,032	0,020
Eje principal (μm)	0,298	0,584	0,439	0,400
Eje secundario (μm)	0,067	0,070	0,065	0,060
Resistencia a la deslaminación (cm)	303	240	260	318
OTR de capa de barrera (cc.mm/(m ² .día-atm))	0,009	0,014	0,013	0,011

5

Nota 1) Mn: Peso molecular medio numérico

TABLA 3

	Ejemplos Comparativos		
	1	2	3
Resinas para capa de barrera			
Poliamida (B) 6007	6007	6007	6007
Resina termoplástica (C)	—	—	—
Resina (D)	—	PKFE	2020B
Composición de capa de barrera (% en peso)			
Poliamida (B)	100	90	90
Resina termoplástica (C)	—	—	—
Resina (D)	—	10	10
Mn de resina termoplástica (C)/Mn de poliamida (B) ¹⁾ (%)	—	—	—
Mn de resina (D)/Mn de poliamida (B) ¹⁾ (%)	—	68	85
Módulo de resina termoplástica (C)/ Módulo de poliamida (B) (%)	—	—	—
Condición de dispersión de resina termoplástica (C)			
Área (μm^2)	—	0,054	0,060
Eje principal (μm)	—	0,680	0,710
Eje secundario (μm)	—	0,094	0,092
Resistencia a la deslaminación (cm)	150	92	150
OTR de capa de barrera (cc.mm/(m ² .día-atm))	0,010	0,010	0,015

Nota 1) Mn: Peso molecular medio numérico

- 5 Como se muestra en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos anteriores, se confirmó que las botellas multicapa de la presente invención presentaban una excelente resistencia a la deslaminación, mientras que las botellas incapaces de satisfacer los requerimientos de la presente invención se deterioraron en resistencia a la deslaminación.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

- 10 Según la presente invención, es posible producir una botella multicapa con una libertad mejorada de forma de envase y una excelente propiedad de barrera de gas puesto que la botella está sustancialmente sin deslaminación. Así, la presente invención es muy valiosa desde puntos de vista industriales.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una botella multicapa que comprende una capa más externa, una capa más interna y al menos una capa de barrera interpuesta entre la capa más externa y la capa más interna, en la que la capa más externa y la capa más interna se hacen principalmente de un poliéster (A) obtenido por polimerización de un componente de ácido dicarboxílico que contiene 80% en moles o más de ácido tereftálico con un componente de diol que contiene 80% en moles o más de etilenglicol y la capa de barrera comprende al menos una poliamida (B) obtenida por policondensación de un componente de diamina que contiene 70% en moles o más de m-xililenodiamina con un componente de ácido dicarboxílico que contiene 70% en moles o más de un ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y una resina termoplástica (C) cuyo peso molecular medio numérico es de 10 a 65% de un peso molecular medio numérico de la poliamida (B), en la que el peso molecular medio numérico de la poliamida (B) es de 18.000 a 43.500 y en la que la resina termoplástica (C) es al menos una seleccionada del grupo que consiste en una resina fenoxi en la forma de un polihidroxi éter con un grupo α -glicol en un extremo terminal del mismo, un poli(ácido glicólico) y una poliamida.
- 10 2. La botella multicapa según la reivindicación 1, en la que un contenido de la resina termoplástica (C) en la capa de barrera es de 1 a 20% en peso sobre la base de un peso de la capa de barrera.
- 15 3. La botella multicapa según la reivindicación 1, en la que una relación de un módulo flexural de la resina termoplástica (C.) a un módulo flexural de la poliamida (B) es de 30 a 80% cuando los dos módulos flexurales se miden según un ASTM D790.
- 20 4. La botella multicapa según la reivindicación 1, en la que la poliamida como la resina termoplástica (C) es un oligómero de poliamida o una poliamida de bajo peso molecular que se obtiene por policondensación de un componente de diamina que contiene 70% en moles o más de m-xililenodiamina con un componente de ácido dicarboxílico que contiene 50% en moles o más de un ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal que tiene de 4 a 20 átomos de carbono.
- 25 5. La botella multicapa según la reivindicación 1, en la que los dominios individuales de la resina termoplástica (C) dispersados en la capa de barrera tienen una forma que satisface los siguientes requerimientos (1) a (3) cuando se ve en una sección de la capa de barrera:
- 30 Área (valor medio) $< 0,054 \mu\text{m}^2$ (1)
- 35 Eje principal (valor medio) $< 0,6 \mu\text{m}$ (2)
- Eje secundario (valor medio) $< 0,09 \mu\text{m}$ (3).
- 40 6. La botella multicapa según la reivindicación 1, en la que la botella multicapa presenta una estructura de tres capas sucesivamente que comprende una capa del poliéster (A), la capa de barrera y una capa del poliéster (A).
- 45 7. La botella multicapa según la reivindicación 1, en la que la botella multicapa presenta una estructura de cinco capas que comprende sucesivamente una capa de poliéster (A), la capa de barrera, una capa del poliéster (A), la capa de barrera y una capa del poliéster (A).
8. La botella multicapa según la reivindicación 1, en la que el porcentaje en peso de la capa de barrera es de 1 a 20% en peso sobre la base del peso total de la botella multicapa.