

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 372**

51 Int. Cl.:

B65D 1/02 (2006.01)

B32B 1/02 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07706754 .4**

96 Fecha de presentación: **15.01.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1974901**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2008**

54 Título: **BOTELLA DE MÚLTIPLES CAPAS.**

30 Prioridad:
18.01.2006 JP 2006010040

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.02.2012

73 Titular/es:
**mitsubishi gas chemical company, inc.
5-2, MARUNOUCHI 2-CHOME
CHIYODA-KU TOKYO 100-8324, JP**

72 Inventor/es:
**MITADERA, Jun;
MARUYAMA, Katsuya;
MARUO, Kazunobu y
KATO, Tomonori**

74 Agente: **González Palmero, Fé**

ES 2 373 372 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 de múltiples capas.

5 **SECTOR TÉCNICO**

La presente invención se refiere a técnicas para impedir la delaminación de botellas de múltiples capas que tienen una excelente propiedad de barrera contra los gases, y más particularmente a botellas de múltiples capas cuya delaminación se impide incluso cuando se exponen a impacto durante la introducción de contenido en su interior, durante el transporte o durante una caída mejorando una resistencia de adhesión interlaminar entre una capa interna o externa y una capa intermedia formada entre ambas, así como que estén libres de delaminación entre estas capas sin formar a las botellas en una forma con menos irregularidades y menos dobleces, y que tienen una gran libertad de elección de diseño.

15 **TÉCNICA ANTECEDENTE**

Actualmente, los recipientes de plástico (botellas, etc.) hechos principalmente de poliésteres tales como tereftalato de polietileno (PET) se han usado ampliamente como recipientes para té, zumos de fruta, bebidas carbonatadas, etc. Entre estos recipientes de plástico, las botellas de plástico de pequeño tamaño han aumentado en proporción año tras año. En general, a medida que el tamaño de una botella se reduce, un área superficial de la misma por volumen unitario de contenido tiende a aumentar. Por lo tanto, un periodo de buen sabor del contenido en las botellas de pequeño tamaño tiende a acortarse. En los últimos años, se han lanzado al mercado cerveza susceptible a la influencia del oxígeno y la luz así como té caliente que se introducen en una botella de plástico. De este modo, con la reciente tendencia a que los recipientes de plástico se usen en aplicaciones más amplias, ha sido necesario mejorar aún más los recipientes de plástico en cuando a propiedad de barrera contra los gases contra oxígeno, dióxido de carbono, etc.

Para proporcionar botellas de plástico que tengan una buena propiedad de barrera contra los gases, se han desarrollado botellas de múltiples capas producidas a partir de una resina de poliéster termoplástica y una resina de barrera contra los gases, botellas de mezcla, botellas recubiertas con una barrera producidas formando un recubrimiento de carbono, un recubrimiento depositado o un recubrimiento de resina de barrera sobre una botella de capa única hecha de una resina de poliéster termoplástica, etc.

Las botellas de múltiples capas, por ejemplo, aquellas botellas producidas sometiendo a una preforma (forma intermedia) de tres o cinco capas obtenida inyectando una resina de poliéster termoplástica tal como PET para formar las capas interna y externa de la misma y una resina de barrera contra los gases termoplástica tal como poli-m-xililenadipamida (poliamida MXD6) en una cavidad de molde, para moldeo por soplado y estirado biaxial, se han puesto en práctica.

Además, resinas que tienen una función de captura de oxígeno que son capaces de capturar oxígeno en un recipiente mientras impiden la penetración de oxígeno al interior del recipiente desde el exterior se han desarrollado y aplicado a botellas de múltiples capas. Las botellas de captura de oxígeno están adecuadamente en forma de una botella de múltiples capas que incluye una capa de barrera contra los gases hecha de poliamida MXD6 en la que se mezcla un catalizador a base de metal de transición, desde los puntos de vista de tasa de absorción de oxígeno, transparencia, resistencia, moldeabilidad, etc.

Las anteriores botellas de múltiples capas se han usado como recipientes para cerveza, té, bebidas carbonatadas, etc., debido a su buena propiedad de barrera contra los gases. Cuando las botellas de múltiples capas se usan en estas aplicaciones, los contenidos introducidos en su interior pueden conservar una buena calidad con una vida en almacenamiento mejorada. Por otro lado, las botellas de múltiples capas tienden a sufrir delaminación entre diferentes capas de resina, por ejemplo, entre la capa interna o externa y la capa intermedia, dando como resultado un daño significativo a su valor comercial.

Para resolver los problemas anteriores, se describe el procedimiento de mezclar poliamida MXD6 con nylon 6 y nylon 6I/6T para impedir la cristalización de una capa de barrera en una botella de múltiples capas, reducir una tasa de cristalización de la poliamida o transformar la poliamida en poliamida no cristalizante, mejorando de este modo una resistencia a la delaminación de la botella (remítase al Documento de Patente 1). Sin embargo, en este procedimiento, para impedir la cristalización de la poliamida MXD6 y reducir una tasa de cristalización de la misma, debe añadirse una cantidad considerable de nylon 6 y nylon 6I/6T que tiene una propiedad de barrera contra los gases relativamente mala en comparación con la poliamida MXD6. Por lo tanto, la botella de múltiples capas resultante muestra una peor propiedad de barrera contra los gases que aquellas que usan la poliamida MXD6 solamente y, por lo tanto, no consigue mejorar una vida en almacenamiento del contenido en su interior en un grado

suficiente. Además, cuando se mezcla un catalizador a base de metal de transición en la poliamida para compensar la mala propiedad de barrera contra los gases, surge un problema tal que la adición del catalizador causa un aumento de los costes. Además, incluso cuando se añade el catalizador a base de metal de transición, la botella resultante no ha mejorado en propiedad de barrera contra dióxido de carbono y, por lo tanto, sigue siendo inadecuada como recipiente para cerveza, bebidas carbonatadas, etc. En el procedimiento descrito en el Documento de Patente 1, estas poliamidas deben mezclarse en fundido entre sí usando una extrusora antes del moldeo de la botella, lo que da como resultado mayores costes de producción.

Documento de Patente 1: USP2005/0009976A

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Un objeto de la presente invención es resolver los anteriores problemas convencionales, y proporcionar una botella de múltiples capas que tenga una excelente propiedad de barrera contra los gases que esté libre de la aparición de delaminación después de una caída o después de la exposición a un impacto, que no necesite formarse en formas específicas con menos irregularidades o menos dobleces para inhibir la delaminación, y que tenga una gran libertad de elección de diseño, con bajos costes.

Como resultado de exhaustivas e intensivas investigaciones relativas a la resistencia a la delaminación de botellas de múltiples capas, los inventores de la presente invención han descubierto que, cuando se forma una capa de barrera que tiene una composición específica, la capa de barrera muestra una buena blandura, y la botella de múltiples capas resultante tiene una mejor resistencia de adhesión interlaminar y se impide que sufra delaminación después de una caída, etc. La presente invención se ha realizado en base al anterior descubrimiento.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una botella de múltiples capas que incluye capas externa e interna hechas cada una principalmente de un poliéster (A) y al menos una capa de barrera interpuesta entre las capas externa e interna, en la que (I) el poliéster (A) es una resina termoplástica obtenida polimerizando un componente de ácido dicarboxílico que contiene el 80% molar o más de ácido tereftálico con un componente de diol que contiene el 80% molar o más de etilenglicol; y (II) la capa de barrera incluye una poliamida (B) obtenida policondensando un componente de diamina que contiene el 70% molar o más de m-xililendiamina con un componente de ácido dicarboxílico que contiene el 70% molar o más de un ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, y una poliamida (C) que es una combinación de una poliamida alifática y una poliamida amorfa semi-aromática, en la que la poliamida amorfa semi-aromática se usa en una cantidad de 0,25 a 4 partes en peso por 1 parte en peso de la poliamida alifática, en la que el contenido de agua de saturación de la poliamida (C) es del 3 al 13% en peso según lo medido a 23°C y el 50% de HR a 1 atm, que es un mayor contenido de agua de saturación que el de la poliamida (B) y el contenido de la poliamida (C) en la capa de barrera es el 20% en peso o menos en base a un peso de la capa de barrera.

MEJOR MODO DE REALIZAR LA INVENCIÓN

La resina de poliéster termoplástica usada para formar una capa externa, una capa interna y opcionalmente una capa intermedia de la botella de múltiples capas según la presente invención es una resina de poliéster (en lo sucesivo en este documento denominada simplemente como un "poliéster (A)") que se obtiene polimerizando un componente de ácido dicarboxílico que contiene ácido tereftálico en una cantidad del 80% molar o más y preferentemente el 90% molar o más (incluyendo el 100% molar) con un componente de diol que contiene etilenglicol en una cantidad del 80% molar o más y preferentemente el 90% molar o más (incluyendo el 100% molar).

El poliéster (A) usado en la presente invención es preferentemente tereftalato de polietileno, dado que el tereftalato de polietileno es excelente en todas de transparencia, resistencia mecánica, moldeabilidad por inyección y moldeabilidad por soplado-estirado.

Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos diferentes de ácido tereftálico que pueden estar contenidos en el componente de ácido dicarboxílico incluyen ácido isoftálico, ácido difeniléter-4,4-dicarboxílico, ácido naftalen-1,4-dicarboxílico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido decano-1,10-carboxílico y ácido hexahidrotereftálico. Los ejemplos de dioles diferentes de etilenglicol que pueden estar contenidos en el componente de diol incluyen propilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, ciclohexano dimetanol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 2,2-bis(4-hidroxietoxifenil)propano. Además, oxiácidos tales como ácido p-oxibenzoico también pueden usarse como un monómero en bruto del poliéster (A).

El poliéster (A) tiene preferentemente una viscosidad intrínseca de 0,55 a 1,30 dl/g y más preferentemente de 0,65 a 1,20 dl/g. Cuando el poliéster (A) tiene una viscosidad intrínseca de 0,55 dl/g o más, es posible producir no solamente una preforma de múltiples capas amorfa transparente sino también una botella de múltiples capas que

tiene una resistencia mecánica satisfactoria. Además, el poliéster (A) que tiene una viscosidad intrínseca de 1,30 dl/g o menos no presenta deterioro de la fluidez durante el moldeo, lo que da como resultado una producción más fácil de una botella de múltiples capas.

5 Además, el poliéster (A) a partir del cual está formada principalmente la capa externa o interna de la botella de múltiples capas también puede mezclarse con otras resinas termoplásticas o diversos aditivos a menos que su adición afecte negativamente a los efectos pretendidos de la presente invención. La capa externa o interna contiene preferentemente el poliéster (A) en una cantidad del 90% en peso o más (incluyendo el 100% en peso). Los ejemplos de las otras resinas termoplásticas incluyen resinas de poliéster termoplásticas tales como polietileno-2,6-naftalendicarboxilato, resinas a base de poliolefina, policarbonatos, poliácronitrilo, cloruro de polivinilo y poliestireno. Los ejemplos de los aditivos incluyen absorbedores de luz ultravioleta, absorbedores de oxígeno, colorantes y absorbedores de luz infrarroja (aditivos de recalentamiento) para acelerar el calentamiento de la preforma y acortar el tiempo de un ciclo durante el moldeo.

15 La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) de la capa de barrera formada en la botella de múltiples capas de la presente invención, según lo medido a una temperatura de 23°C y una humedad relativa (HR) del 60% es preferentemente de 0,15 cc·mm/(m²·día·atm) o menos, más preferentemente de 0,12 cc·mm/(m²·día·atm) o menos, aún más preferentemente de 0,10 cc·mm/(m²·día·atm) o menos y todavía aún más preferentemente de 0,08 cc·mm/(m²·día·atm) o menos de promedio. Dado que la capa de barrera usada en la presente invención tiene dicha propiedad de barrera contra el oxígeno, la botella de múltiples capas obtenida muestra una buena propiedad de barrera contra los gases y es capaz de prolongar una fecha de consumo de los contenidos a conservar en su interior.

25 La capa de barrera formada en la botella de múltiples capas de la presente invención contiene al menos una poliamida (B) y una poliamida (C). La poliamida (B) se obtiene policondensando un componente de diamina que contiene el 70% molar o más (incluyendo el 100% molar) de m-xililendiamina con un componente de ácido dicarboxílico que contiene el 70% molar o más (incluyendo el 100% molar) de un ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal que tiene de 4 a 20 átomos de carbono. La poliamida (C) tiene un mayor contenido de agua de saturación que el de la poliamida (B) según lo medido a 23°C y el 50% de HR a 1 atm.

30 En general, las poliamidas muestran una propiedad de absorción de agua. El contenido de agua de saturación de las poliamidas varía dependiendo de los tipos de las poliamidas. Además, las poliamidas experimentan un cambio en diversas propiedades, por ejemplo, aumento de la blandura, después de absorber agua en su interior. Por lo tanto, la poliamida (B) también se vuelve blanda cuando el agua es absorbida en su interior. Cuando la poliamida (B) usada para formar la capa de barrera de la botella de múltiples capas tiene una alta absorción de agua, la botella de múltiples capas resultante mostrará una buena resistencia a la delaminación. Sin embargo, dado que la poliamida (B) tiene un bajo contenido de agua de saturación y una baja tasa de absorción de agua en comparación con las de otras poliamidas, la capa de barrera obtenida a partir de ella en la botella de múltiples capas tiende a mostrar una absorción de agua insuficiente y, por lo tanto, una mala resistencia a la delaminación.

40 Por otro lado, cuando se usa poliamida MXD6 que tiene una alta absorción de agua como la poliamida (B) durante el moldeo de la botella de múltiples capas para potenciar una absorción de agua de la poliamida (B) en la botella, el agua absorbida en su interior tiende a formar espuma mediante el calor aplicado durante el proceso de moldeo, dando como resultado un mal valor comercial de la botella de múltiples capas resultante. Por esta razón, la poliamida (B) se seca habitualmente hasta que el contenido de agua en su interior se ha reducido hasta aproximadamente varios cientos de ppm o menos para impedir el espumado de la poliamida durante el moldeo.

50 Por lo tanto, se ha descubierto que, cuando se mezcla la poliamida (B) con la poliamida (C) que tiene un mayor contenido de agua de saturación que el de la poliamida (B), la capa de barrera resultante mejora en absorción de agua después del moldeo de una botella de múltiples capas, y mejora en blandura y resistencia de adhesión interlaminar, permitiendo de este modo que la botella de múltiples capas muestre una buena resistencia a la delaminación.

55 En la presente invención, los contenidos de agua de saturación de la poliamida (B) y la poliamida (C) se miden a 23°C y el 50% de HR a 1 atm mediante el siguiente procedimiento.

(1) Una película de capa única hecha de la poliamida (B) o la poliamida (C) se estira de forma biaxial de 8 a 13 veces en relación de área (sin fijación por calor).

60 (2) La película estirada resultante se conserva a 23°C y el 50% de HR a 1 atm durante 4 semanas.

(3) El contenido de agua en la película estirada después de la conservación se mide mediante un método de

Carl-Fischer a 235°C durante 30 minutos, y el valor medido de este modo se determina como un contenido de agua de saturación de la poliamida.

El contenido de agua de saturación de la poliamida (B) según lo medido a 23°C y el 50% de HR a 1 atm es preferentemente del 2,5 al 5% en peso y más preferentemente del 3 al 4% en peso, mientras que el contenido de agua de saturación de la poliamida (C) según lo medido a 23°C y el 50% de HR a 1 atm es preferentemente del 3 al 13% en peso y más preferentemente del 3,5 al 11% en peso. Cuando el contenido de agua de saturación de la poliamida (C) es mayor que el de la poliamida (B) y está dentro del intervalo especificado anteriormente, se suministra agua desde la poliamida (C) a la poliamida (B), de modo que la poliamida (B) se vuelve blanda. Como resultado, cuando se aplica un impacto a la botella, la capa de barrera tiene una buena capacidad de seguimiento de las capas externa e interna, dando como resultado una excelente resistencia a la delaminación de la botella de múltiples capas.

La poliamida (B) usada en la presente invención tiene una alta propiedad de barrera y muestra excelentes propiedades incluyendo moldeabilidad por co-inyección y moldeabilidad por co-soplado-estirado cuando se moldea junto con el poliéster (A) (preferentemente tereftalato de polietileno).

El componente de diamina usado para la producción de la poliamida (B) contiene m-xililendiamina en una cantidad del 70% molar o más, preferentemente el 75% molar o más y más preferentemente el 80% molar o más (incluyendo el 100% molar). Cuando el contenido de m-xililendiamina en el componente de diamina es menor del 70% molar, la poliamida obtenida (B) tiende a deteriorarse en propiedad de barrera contra los gases. Los ejemplos de diaminas diferentes de m-xililendiamina que pueden usarse en el componente de diamina incluyen, aunque no se limitan a, diaminas alifáticas tales como tetrametilendiamina, pentametilendiamina, 2-metilpentanodiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, dodecametilendiamina, 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)triciclohexano; y diaminas que contienen un anillo aromático tales como éter bis(4-aminofenílico), p-fenilendiamina, p-xililendiamina y bis(aminometil)naftaleno.

El componente de ácido dicarboxílico usado para la producción de la poliamida (B) contiene un ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal que tiene de 4 a 20 átomos de carbono en una cantidad del 70% molar o más, preferentemente el 75% molar o más, y más preferentemente el 80% molar o más (incluyendo el 100% molar). Cuando el contenido de ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal en el componente de ácido dicarboxílico está dentro del intervalo especificado anteriormente, la poliamida resultante (B) muestra propiedad de barrera contra los gases y moldeabilidad excelentes. Los ejemplos del ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal que tiene de 4 a 20 átomos de carbono que pueden usarse en la presente invención incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido succínico, ácido glutámico, ácido pimérico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido undecanodioico y ácido dodecanodioico. Entre estos ácidos α,ω -dicarboxílicos alifáticos lineales, el preferido es el ácido adípico.

En la presente invención, un ácido dicarboxílico aromático tal como ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 2,6-naftalendicarboxílico también pueden añadirse como ácido dicarboxílico diferente del ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal. La cantidad del ácido dicarboxílico aromático, si se añade, es preferentemente del 0,5 al 30% molar en base al componente de ácido dicarboxílico. Además, una pequeña cantidad de un controlador de peso molecular tal como monoaminas y ácidos monocarboxílicos también puede añadirse durante la policondensación para la producción de la poliamida. El componente de ácido dicarboxílico usado en la presente invención contiene preferentemente del 100 al 70% molar del ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, y del 0 al 30% molar de los otros ácidos dicarboxílicos aromáticos.

La poliamida (B) puede producirse mediante un procedimiento de policondensación en fundido. Por ejemplo, la poliamida (B) puede producirse mediante el procedimiento de calentar una sal de nylon obtenida a partir de m-xililendiamina y ácido adípico a presión en presencia de agua, y polimerizar la sal mantenida en estado fundido mientras se retira de ésta el agua añadida y el agua condensada según se produce. Como alternativa, la poliamida (B) también puede producirse mediante el procedimiento de añadir directamente m-xililendiamina a ácido adípico mantenido en estado fundido para someter a estos compuestos a policondensación a presiones normales. En este último procedimiento de policondensación, para mantener al sistema de reacción en un estado líquido uniforme, se añade de forma continua m-xililendiamina a ácido adípico y la reacción de policondensación entre ambos continúa mientras se calienta el sistema de reacción a una temperatura no inferior a los puntos de fusión de la oligoamida y la poliamida producidas.

La poliamida (B) obtenida mediante el procedimiento de policondensación en fundido puede someterse

adicionalmente a polimerización en estado sólido. El procedimiento para producir la poliamida (B) no está limitado particularmente al procedimiento anterior y la poliamida (B) puede producirse usando los procedimientos y condiciones de polimerización conocidos convencionalmente.

5 El peso molecular promedio en número de la poliamida (B) es preferentemente de 18000 a 43500 y más preferentemente de 20000 a 30000. Cuando el peso molecular promedio en número de la poliamida (B) está en el intervalo especificado anteriormente, una moldeabilidad del material de resina durante la formación de una botella de múltiples capas mejora, y la botella de múltiples capas resultante muestra una excelente resistencia a la delaminación. Mientras tanto, la poliamida (B) que tiene un peso molecular promedio en número de 18000 a 43500 muestra una viscosidad relativa de aproximadamente 2,3 a aproximadamente 4,2, y la poliamida (B) que tiene un peso molecular promedio en número de 20000 a 30000 muestra una viscosidad relativa de aproximadamente 2,44 a aproximadamente 3,19. La viscosidad relativa usada en este documento significa el valor obtenido midiendo una viscosidad de una solución 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.

15 La poliamida (C) usada en la presente invención está hecha de una poliamida alifática y/o una poliamida amorfa semi-aromática debido a un alto contenido de agua de saturación de estas poliamidas. Como se ha descrito anteriormente, es importante que los contenidos de agua de saturación de la poliamida alifática y la poliamida amorfa semi-aromática usada como poliamida (C) en la presente invención sean respectivamente más altos que el de la poliamida (B).

25 Los **ejemplos** de la poliamida alifática (poliamida (C1)) incluyen homopolímeros tales como ácido poli(6-aminohexanoico) (PA-6) también conocido como poli(caprolactama), poli(hexametilenadipamida) (PA-6,6), ácido poli(7-aminoheptanoico) (PA-7), ácido poli(10-aminodecanoico) (PA-10), ácido poli(11-aminoundecanoico) (PA-11), poli(hexametilensebacamida) (PA-6,10), poli(hexametilenazelaamida) (A-6,9) y poli(tetrametilenadipamida) (PA-4,6); y poliamidas alifáticas tales como copolímero de caprolactama/hexametilenadipamida (PA-6,6/6) y copolímero de hexametilenadipamida/caprolactama (PA-6/6,6). Entre estas poliamidas alifáticas, se prefieren PA-6 y PA-6,6. El peso molecular promedio en número de la poliamida (C1) es preferentemente de 10000 a 30000 y más preferentemente de 12500 a 25000.

30 Los **ejemplos** de la poliamida amorfa semi-aromática (poliamida (C2)) incluyen poli(hexametileneisofalamida) (PA-6I), copolímero de hexametileneisofalamida/hexametilenftalamida (PA-6I/6T), poli(m-xilileneisofalamida) (PA-MXDI), copolímero de caprolactama/m-xilileneisofalamida (PA-6/MXDI) y copolímero de caprolactama/hexametileneisofalamida (PA-6/6I). Entre estas poliamidas amorfas semi-aromáticas, se prefiere especialmente PA-6I/6T. El peso molecular promedio en número de la poliamida (C2) es preferentemente de 5000 a 40000 y más preferentemente de 10000 a 30000.

40 Las poliamidas (C1) y las poliamidas (C2) se usan respectivamente de forma aislada o en combinación de cualesquiera dos o más de las mismas. Cuando se añade la poliamida (C1) solamente a la poliamida (B), la mezcla de poliamida resultante tiende a mostrar ocasionalmente una alta tasa de cristalización dependiendo del tipo y la cantidad de la poliamida (C1) añadida, que resulta en la aparición de inconvenientes durante el moldeo de la botella. Por el contrario, cuando se añade la poliamida (C2) solamente a la poliamida (B), la mezcla de poliamida resultante tiende a mostrar ocasionalmente una baja tasa de cristalización dependiendo del tipo y la cantidad de la poliamida (C1) añadida, dando como resultado la aparición de inconvenientes durante el moldeo de la botella. Por lo tanto, en algunos casos, la poliamida (C1) y la poliamida (C2) se usan preferentemente en combinación como la poliamida (C).

50 La tasa de absorción de agua de la poliamida (C) (poliamida (C1) y la poliamida (C2)) es preferentemente más alta que la de la poliamida (B). En la presente invención, la tasa de absorción de agua se mide a 23°C y el 50% de HR a 1 atm mediante el siguiente procedimiento.

(1) Gránulos de la poliamida secados previamente se conservan a 23°C y el 50% de HR a 1 atm durante 24 h.

55 (2) El contenido de agua en los gránulos antes y después de la conservación se mide mediante un método de Carl-Fischer a 235°C durante 30 minutos. Los contenidos de agua en los gránulos según lo medido antes y después de ser conservados para absorber agua en su interior se divide por $(T)^{1/2}$ (T: tiempo de conservación = 24 h), y el valor calculado de este modo se determina como la tasa de absorción de agua de la poliamida.

60 Mientras tanto, la razón para dividir los contenidos de agua por $(T)^{1/2}$ es que, dado que la tasa de absorción de agua inmediatamente después de iniciar la absorción de agua se reduce gradualmente y cambia a cada momento, es necesario promediar la tasa de absorción de agua para evitar una influencia adversa de este modo. Sin embargo, el

valor obtenido dividiendo los contenidos de agua no por $(T)^{1/2}$ sino por T tiene sustancialmente el mismo significado que el valor anterior aunque ambos valores sean diferentes entre sí.

5 La tasa de absorción de agua de la poliamida (B) según lo medido a 23°C y el 50% de HR a 1 atm es preferentemente de 100 a 500 ppm/h⁻¹ y más preferentemente de 150 a 400 ppm/h⁻¹.

10 Mientras tanto, la tasa de absorción de agua de la poliamida (C) según lo medido a 23°C y el 50% de HR a 1 atm es preferentemente de 250 a 1500 ppm/h⁻¹, más preferentemente de 300 a 2300 ppm/h⁻¹ y aún más preferentemente de 500 a 1200 ppm/h⁻¹. Cuando la tasa de absorción de agua de la poliamida (C) está en el intervalo especificado anteriormente, el agua absorbida rápidamente en la poliamida (C) después del moldeo por soplado de la botella es suministrada inmediatamente a la poliamida (B), de modo que la poliamida (B) se vuelve blanda. Como resultado, la capa de barrera muestra una buena capacidad de seguimiento de las capas externa e interna cuando se aplica un impacto a la botella, dando como resultado una excelente resistencia a la delaminación de la botella de múltiples capas.

15 El procedimiento de mezclar la poliamida (B) con la poliamida (C) no está particularmente limitado. La poliamida (B) y la poliamida (C) pueden mezclarse en seco entre sí durante la producción de una preforma de la botella. Como alternativa, la poliamida (B) y la poliamida (C) pueden mezclarse en fundido entre sí usando una extrusora de tornillo único, una extrusora de doble tornillo, etc., antes de la producción de una preforma de la botella, o pueden mezclarse en fundido entre sí para preparar una mezcla maestra compuesta por estas resinas. Sin embargo, dado que la producción de una mezcla simplemente mezclada en fundido es costosa debido a la necesidad de un difícil procedimiento de composición, el procedimiento de mezclado en seco o el procedimiento de mezclado en fundido para preparar la mezcla maestra se usan preferentemente para proporcionar la mezcla combinada de estas poliamidas de manera económica.

20 En la presente invención, el contenido de la poliamida (C) en la capa de barrera es el 20% en peso o menos, preferentemente del 1 al 20% en peso, más preferentemente del 1,5 al 15% en peso y aún más preferentemente del 2 al 10% en peso en base al peso de la capa de barrera. Cuando el contenido de la poliamida (C) en la capa de barrera está en el intervalo especificado anteriormente, una moldeabilidad del material de resina durante la formación de una botella de múltiples capas mejora, y la botella de múltiples capas resultante muestra una excelente resistencia a la delaminación y una buena propiedad de barrera contra los gases.

25 La capa de barrera está hecha preferentemente 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 preferentemente el 70% en peso o más, más preferentemente el 80% en peso o más, y aún más preferentemente el 90% en peso o más (límite superior: 99% en peso, respectivamente). Dependiendo de los tipos de resinas o similares a añadir a la poliamida (B), si el contenido de las resinas o similares en la capa de barrera es superior al 30% en peso, la anterior OTR de la capa de barrera tiende a superar los 0,15 cc·mm/(m²·día·atm), dando como resultado una propiedad de barrera deteriorada de la misma.

30 Al usar la poliamida alifática (poliamida (C1)) y la poliamida amorfa semi-aromática (poliamida (C2)) en combinación de las mismas, la poliamida (C2) se usa en una cantidad de 0,25 a 4 partes en peso, más preferentemente de 0,35 a 2,9 partes en peso y aún más preferentemente de 0,45 a 2,2 partes en peso por 1 parte en peso de la poliamida (C1). Cuando las cantidades de estas poliamidas usadas están en el intervalo especificado anteriormente, el moldeo de la botella se realiza de manera más fácil, y la botella resultante mejora en resistencia a la delaminación sustancialmente sin deterioro de su propiedad de barrera.

35 La capa de barrera también puede contener uno o más tipos de otras resinas tales como poliésteres, olefinas y resinas fenoxi a no ser que la adición de estas resinas afecte negativamente a los efectos pretendidos 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 en forma de placa tales como copos de vidrio, talco, caolín, mica, montmorillonita y arcilla organizada; modificadores de impacto tales como diversos elastómeros; agentes nucleantes; lubricantes tales como compuestos a base de amida grasa, compuestos a base de sales metálicas 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 fenol con impedimento, compuestos a base de amina con impedimento, compuestos a base de hidrazina, compuestos a base de azufre y compuestos a base de fósforo; estabilizantes al calor; agentes anti-colorantes; absorbedores de luz ultravioleta tales como compuestos a base de benzotriazol; agentes de liberación del molde; plastificantes; colorantes; retardantes de la llama; agentes de captura de oxígeno tales como compuestos que contienen cobalto; y

40 45 50 55 60 agentes anti-gelificantes tales como compuestos alcalinos.

La botella de múltiples capas de la presente invención puede tener a veces partes que tienen una baja relación de

estiramiento (de 1 a 2,5 veces) dependiendo de una forma de la preforma o botella. Las partes que tienen dicha baja relación de estiramiento tienden a blanquearse cuando agua es absorbida en su interior. La poliamida (B) mezclada con la poliamida (C) que tiene un mayor contenido de agua de saturación que el de la poliamida (B) muestra una absorción de agua promovida. Por lo tanto, si se requiere, puede añadirse un agente anti-blanqueante a la capa de barrera para impedir el blanqueo de la capa de barrera, permitiendo de este modo la producción de una botella de múltiples capas que tiene una buena transparencia.

El agente anti-blanqueante está hecho de una sal metálica de ácido alifático que tiene de 18 a 50 átomos de carbono y preferentemente de 18 a 34 átomos de carbono. Se espera que la sal metálica de ácido alifático que tiene 18 o más átomos de carbono muestre un buen efecto anti-blanqueante, mientras que la sal metálica de ácido alifático que tiene 50 o menos átomos de carbono se dispersa uniformemente en la capa de barrera. El ácido alifático puede ser ramificado o puede tener dobles enlaces. Los ejemplos de los ácidos alifáticos preferidos incluyen ácidos alifáticos saturados lineales tales como ácido esteárico (C 18), ácido eicosanoico (C20), ácido behénico (C22), ácido montanoico (C28) y ácido triacontanoico (C30). Los ejemplos de los metales capaces de formar una sal con estos ácidos alifáticos incluyen, aunque no se limitan a, sodio, potasio, litio, calcio, bario, magnesio, estroncio, aluminio y zinc. De estos metales, se prefieren sodio, potasio, litio, calcio, aluminio y zinc.

Las sales metálicas de ácido alifático pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más cualesquiera de las mismas. En la presente invención, aunque el tamaño de partícula de las sales metálicas de ácido alifático no está particularmente limitado, las sales metálicas de ácido alifático tienen preferentemente un tamaño de partícula de 0,2 mm o menor, dado que dichas pequeñas partículas se dispersan fácilmente de forma uniforme en la capa de barrera.

La cantidad de la sal metálica de ácido alifático añadida es preferentemente de 0,005 a 1,0 partes en peso, más preferentemente de 0,05 a 0,5 partes en peso y aún más preferentemente de 0,12 a 0,5 partes en peso en base a 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 en base a 100 partes en peso de la cantidad total de la capa de barrera, se espera que la capa de barrera muestre un buen efecto anti-blanqueante. Cuando la cantidad de la sal metálica de ácido alifático añadida a la capa de barrera es 1,0 parte en peso o menos en base a 100 partes en peso de la cantidad total de la capa de barrera, la botella de múltiples capas resultante conserva una baja turbidez.

Como alternativa, un compuesto seleccionado entre el grupo constituido por los siguientes compuestos de diamida y compuestos de diéster puede añadirse como agente anti-blanqueante en lugar de la anterior sal metálica de ácido alifático. Los compuestos de diamida y los compuestos de diéster pueden añadirse respectivamente en solitario o en forma de una mezcla de dos o más cualesquiera de los mismos, o el uno o más compuestos de diamida pueden usarse en combinación con el uno o más compuestos de diéster.

Los compuestos de diamida pueden producirse haciendo reaccionar a un ácido alifático que tiene de 8 a 30 átomos de carbono con una diamina que tiene de 2 a 10 átomos de carbono. Se espera que los compuestos de diamida obtenidos a partir de un ácido alifático que tiene 8 o más átomos de carbono y una diamina que tiene 2 o más átomos de carbono muestren un buen efecto anti-blanqueante, mientras que los compuestos de diamida obtenidos a partir de un ácido alifático que tiene 30 o menos átomos de carbono y una diamina que tiene 10 o menos átomos de carbono se dispersan uniformemente 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.

Los **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). Los ejemplos del componente de diamina de los compuestos de diamida incluyen etilendiamina, butilendiamina, hexanodiamina, xililendiamina y bis(aminometil)ciclohexano. En la presente invención, los compuestos de diamida producidos a partir de la combinación de estos componentes pueden usarse adecuadamente. De estos compuestos de diamida, se prefieren compuestos de diamida obtenidos a partir de un ácido alifático que tiene de 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 que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

Los compuestos de diéster pueden producirse haciendo reaccionar a un ácido alifático que tiene de 8 a 30 átomos de carbono con un diol que tiene de 2 a 10 átomos de carbono. Se espera que los compuestos de diéster obtenidos a partir de un ácido alifático que tiene 8 o más átomos de carbono y un diol que tiene 2 o más átomos de carbono muestren un buen efecto anti-blanqueante, mientras que los compuestos de diéster obtenidos a partir de un ácido alifático que tiene 30 o menos átomos de carbono y un diol que tiene 10 o menos átomos de carbono se dispersan uniformemente 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.

- 5 Los **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). Los ejemplos del componente de diol de los compuestos de diéster incluyen etilenglicol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, xililenglicol y ciclohexano dimetanol. En la presente invención, los compuestos de diéster producidos a partir de la combinación de estos componentes pueden usarse adecuadamente. 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.
- 10 La cantidad del compuesto de diamida y/o el compuesto de diéster añadida es preferentemente de 0,005 a 1,0 partes en peso, más preferentemente de 0,05 a 0,5 partes en peso y aún más preferentemente de 0,12 a 0,5 partes en peso en base a 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 en base a 100 partes en peso de la cantidad total de la capa de barrera, se espera que la capa de barrera muestre un buen efecto anti-blanqueante. 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 en base a 100 partes en peso de la cantidad total de la capa de barrera, la botella de múltiples capas resultante conserva una baja turbidez.
- 15 El agente anti-blanqueante puede añadirse a las poliamidas (capa de barrera) mediante procedimientos de mezclado conocidos convencionalmente. Por ejemplo, gránulos de las resinas de poliamida y el agente anti-blanqueante pueden cargarse en un recipiente hueco giratorio y mezclarse conjuntamente en su interior. Como alternativa, puede adoptarse un procedimiento en el que después de producir una composición de resina de poliamida que contiene una alta concentración del agente anti-blanqueante, la composición de resina producida de este modo se diluye con gránulos de las resinas de poliamida que no contienen ningún agente anti-blanqueante para preparar una composición de resina que tiene una concentración predeterminada del agente anti-blanqueante, seguido del amasado en fundido de la composición diluida resultante; o un procedimiento en el cual después del amasado en fundido, la composición de resina resultante se conforma sucesivamente mediante un procedimiento de moldeo por inyección, etc.
- 20 Cuando se usa el agente anti-blanqueante, puede impedirse que la capa de barrera sufra blanqueo inmediatamente después de la producción de la botella de múltiples capas. Además, incluso después de haberla conservado durante un largo periodo de tiempo en condiciones sin blanqueo o casi sin blanqueo, también puede impedirse que la capa de barrera sufra blanqueo. Más específicamente, incluso cuando la botella de múltiples capas que se ha conservado durante un largo periodo de tiempo en condiciones tales en las que la botella está libre de blanqueo o casi no experimenta blanqueo incluso sin añadirle el agente anti-blanqueante, por ejemplo, a una temperatura de 23°C y una humedad relativa del 50%, se expone a una alta humedad, se pone en contacto con agua o agua hervida o se calienta a una temperatura mayor que la temperatura de transición vítrea de las resinas, la aparición de blanqueo en su interior se inhibe de forma similar a inmediatamente después del moldeo.
- 25 En la presente invención, puede añadirse un agente antiestático en una cantidad de 1 a 1000 ppm a la mezcla combinada de la poliamida (B) y la poliamida (C). La poliamida (B) y la poliamida (C) cuando se mezclan en seco conjuntamente tienden a separarse o dividirse (clasificarse) una de otra mediante electricidad estática generada dependiendo de condiciones medioambientales durante el uso debido a la diferencia entre sus constantes dieléctricas. Como resultado, el producto moldeado obtenido tiende a sufrir cambios en la relación de mezclado de los componentes entre sus partes, no consiguiendo de este modo obtener una botella moldeada que tiene propiedades deseadas. Por lo tanto, cuando se añade opcionalmente el agente antiestático a la capa de barrera, la poliamida (B) y la poliamida (C) se mezclan uniformemente entre sí, permitiendo de este modo la producción de una botella de múltiples capas que tenga buenas propiedades.
- 30 En la presente invención, pueden usarse agentes antiestáticos conocidos tales como tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos y tensioactivos catiónicos. Los ejemplos de los tensioactivos no iónicos incluyen tensioactivos a base de polietilenglicol de un tipo éster, un tipo éter o un tipo alquilfenol, tensioactivos a base de éster parcial de alcohol polihídrico de un tipo éster de sorbitán, y tensioactivos a base de éter de éster de un tipo éster de polioxietileno sorbitán, aunque no se limitan particularmente a estos. En la presente invención, entre estos tensioactivos, monolaurato de polioxietileno sorbitán como uno de los tensioactivos a base de éter de éster de un tipo éster de polioxietileno sorbitán se usa preferentemente debido a su excelente efecto antiestático sobre la poliamida (B) y la poliamida (C).
- 35 Los agentes antiestáticos pueden usarse en solitario o en combinación de cualesquiera dos o más de los mismos. La cantidad del agente antiestático añadida es preferentemente de 1 a 1000 ppm, más preferentemente de 10 a 500 ppm y aún más preferentemente de 20 a 100 ppm en base a la cantidad total de la capa de barrera. Cuando la cantidad del agente antiestático añadida está en el intervalo especificado anteriormente, la poliamida (B) y la

poliamida (C) se mezclan uniformemente entre sí, permitiendo de este modo la producción de una botella que tiene una calidad estable.

La botella de múltiples capas de la presente invención puede producirse mediante el siguiente procedimiento. Es decir, usando una máquina de moldeo por inyección equipada con dos cilindros de inyección, el poliéster (A) y una mezcla combinada de la poliamida (B) y la poliamida (C) se inyectan desde el cilindro de inyección del lado del revestimiento y el cilindro de inyección del lado del núcleo, respectivamente, en una cavidad de molde metálica a través de respectivos canales calientes del molde metálico para producir una preforma de múltiples capas, y a continuación la preforma de múltiples capas obtenida se somete a moldeo por soplado y estirado biaxial mediante procedimientos convencionalmente conocidos para obtener la botella de múltiples capas.

En general, la preforma de múltiples capas puede moldearse por soplado mediante procedimientos conocidos convencionalmente tales como un llamado procedimiento de forma intermedia fría y un llamado procedimiento de forma intermedia caliente. Por ejemplo, puede usarse el procedimiento en el que después de calentar una superficie de la preforma de múltiples capas a una temperatura de 80 a 120°C, la preforma de múltiples capas es estirada en una dirección axial de la misma mediante un medio mecánico tal como una inserción de una barra en el núcleo, y a continuación un aire a alta presión habitualmente presurizado a de 2 a 4 MPa es soplado al interior de la preforma de múltiples capas para someter a la preforma a moldeo por soplado y estiramiento en una dirección lateral de la misma, o el procedimiento en el que después de cristalizar una parte de la boca de la preforma de múltiples capas y calentar una superficie de la preforma de múltiples capas a una temperatura de 80 a 120°C, la preforma de múltiples capas se somete a moldeo por soplado en un molde metálico calentado a una temperatura de 90 a 150°C.

En la presente invención, la temperatura de calentamiento de la preforma es preferentemente de 90 a 110°C y más preferentemente de 95 a 108°C. Cuando la temperatura de calentamiento de la preforma es menor de 90°C, la capa de barrera o la capa de poliéster (A) tiende a sufrir estiramiento en frío y blanqueamiento debido al calentamiento insuficiente. Cuando la temperatura de calentamiento de la preforma es mayor de 110°C, la capa de barrera tiende a sufrir cristalización y blanqueamiento, y además la botella de múltiples capas resultante tiende a tener una resistencia a la delaminación deteriorada.

Desde los puntos de vista de propiedad de barrera y moldeabilidad excelentes, la botella de múltiples capas de la presente invención preferentemente tiene 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).

La botella de múltiples capas que tiene una estructura de tres capas o una estructura de cinco capas puede producirse sometiendo a una preforma de múltiples capas que tiene una estructura de tres capas correspondiente o una estructura de cinco capas correspondiente a moldeo por soplado y estirado biaxial mediante procedimientos conocidos convencionalmente. El procedimiento de producción de la preforma de múltiples capas que tiene una estructura de tres capas o una estructura de cinco capas no está limitado particularmente, y pueden usarse cualesquiera procedimientos adecuados conocidos convencionalmente. Por ejemplo, el poliéster (A) que forma las capas interna y externa de la preforma de múltiples capas se inyecta en primer lugar desde el cilindro de inyección del lado del revestimiento de la máquina de moldeo por inyección. A continuación, el material de resina que forma la capa de barrera y el poliéster (A) se inyectan al mismo tiempo desde el cilindro de inyección del lado del núcleo y el cilindro de inyección del lado del revestimiento, respectivamente, y además una cantidad necesaria del poliéster (A) se inyecta desde el cilindro de inyección del lado del revestimiento para llenar una cavidad del molde metálico, produciendo de este modo la preforma de múltiples capas que tiene 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).

Además, el poliéster (A) se inyecta en primer lugar desde el cilindro de inyección del lado del revestimiento de la máquina de moldeo por inyección, y a continuación el material de resina que forma la capa de barrera exclusivamente se inyecta desde el cilindro de inyección del lado del núcleo, y finalmente el poliéster (A) se inyecta desde el cilindro de inyección del lado del revestimiento para llenar la cavidad del molde metálico, produciendo de este modo la preforma de múltiples capas que tiene 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).

Mientras tanto, el procedimiento para la producción de la preforma de múltiples capas no está limitado solamente a los procedimientos anteriores.

El grosor de la capa de poliéster (A) en la botella de múltiples capas es preferentemente de 0,01 a 1 mm, y el grosor de la capa de barrera en su interior es preferentemente de 0,005 a 0,2 mm (de 5 a 200 μm). El grosor de la botella

de múltiples capas no es necesariamente constante en toda una parte de la misma, y está habitualmente en el intervalo de 0,2 a 1,0 mm.

5 En la botella de múltiples capas obtenida sometiendo a la preforma de múltiples capas a moldeo por soplado y estirado biaxial, la capa de barrera puede estar provista al menos en una parte cilíndrica de la botella de múltiples capas para permitir que la botella muestre una buena propiedad de barrera contra los gases. Sin embargo, cuando la capa de barrera se extiende hasta cerca de un extremo de la punta de una parte de la boca de la botella, la propiedad de barrera contra los gases de la botella de múltiples capas puede mejorarse adicionalmente.

10 El porcentaje en peso de la capa de barrera en la botella de múltiples capas de la presente invención es preferentemente del 1 al 20% en peso, más preferentemente del 2 al 15% en peso y aún más preferentemente del 3 al 10% en peso en base a un peso total de la botella de múltiples capas. Cuando el porcentaje en peso de la capa de barrera está en el intervalo especificado anteriormente, la botella de múltiples capas resultante muestra una buena propiedad de barrera contra los gases, y la preforma de múltiples capas como precursor se moldea fácilmente en la botella de múltiples capas.

15 En la presente invención, la preforma de múltiples capas es especialmente preferentemente producida suministrando una mezcla combinada en seco de la poliamida (B) y la poliamida (C) a una máquina de moldeo. Al suministrar dicha mezcla combinada en seco, el aumento de los costes requerido para preparar una mezcla en fundido puede evitarse, produciendo de este modo una botella de una forma económica. Además, la poliamida (B) y la poliamida (C) en la mezcla fundida tienden a deteriorar su calidad debido a la excesiva historia de calor aplicada a ellas dependiendo de las condiciones usadas, lo que da como resultado la difícil producción de la preforma en condiciones estables constantes o decoloración amarilla de las poliamidas. Cuando se mezcla en seco la poliamida (B) con la poliamida (C), un agente antiestático también se les añade preferentemente.

20 Además, un compuesto de fósforo se añade preferentemente a la poliamida (B) y/o la poliamida (C) para mejorar una estabilidad de procesamiento durante el moldeo en fundido o impedir la coloración no deseada de las poliamidas. Los ejemplos del compuesto de fósforo incluyen compuestos de fósforo que contienen metales alcalinos o metales alcalinotérreos. Los ejemplos específicos del compuesto de fósforo usados adecuadamente en la presente invención incluyen fosfatos, hipofosfitos y fosfitos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos tales como sodio, magnesio y calcio. Entre estos compuestos de fósforo, los hipofosfitos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos se prefieren, dado que tienen un efecto especialmente excelente de impedir la coloración no deseada. La concentración del compuesto de fósforo en la poliamida (B) y/o la poliamida (C) es preferentemente de 1 a 500 ppm, más preferentemente 350 ppm o menos y aún más preferentemente 200 ppm o menos en términos de átomos de fósforo. Incluso cuando la concentración de átomos de fósforo añadida supera las 500 ppm, el efecto de impedir la coloración ya no mejora y, en su lugar, la película resultante tiende a sufrir un aumento de la turbidez.

25 Se impide que se produzca la delaminación de la botella de múltiples capas de la presente invención incluso durante una caída o durante la exposición a un impacto. Además, a diferencia de las botellas de múltiples capas convencionales, la botella de múltiples capas de la presente invención tiene una mejor resistencia a la delaminación sin el sacrificio de una propiedad de barrera de la misma. Además, la botella de múltiples capas tiene una gran libertad de diseño sin limitaciones a formas específicas con menos irregularidades o menos dobleces debido a menos aparición de delaminación incluso cuando la botella es de dicha forma que tiene irregularidades o dobleces. La botella de múltiples capas de la presente invención se usa adecuadamente para almacenar y conservar diversos productos en su interior. Los ejemplos de los productos almacenados o conservados en la botella de múltiples capas incluyen bebidas líquidas tales como bebida carbonatada, zumo, agua, leche, sake, whisky, shochu, café, té, bebidas gelatinosas y bebidas saludables, condimentos tales como condimentos líquidos, salsa, salsa de soja, aliño y preparado de sopa líquida, productos alimentarios procesados líquidos tales como sopa líquida, fármacos líquidos, cosméticos tales como loción para toallitas de belleza, loción lechosa y acondicionador capilar, productos para el cuidado capilar tales como tinte para el pelo y champú, etc.

EJEMPLOS

30 La presente invención se describirá con más detalle a continuación en referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, estos ejemplos solamente son ilustrativos y no pretenden limitar la invención a estos. Mientras tanto, diversas propiedades de la botella de múltiples capas se evaluaron mediante los siguientes procedimientos.

(1) Altura de delaminación

60 La resistencia a la delaminación del recipiente de múltiples capas se evaluó mediante una altura de delaminación según lo medido sometiendo al recipiente a un ensayo de caída según ASTM D2463-95 Procedimiento B. La mayor

altura de delaminación indica una mayor resistencia a la delaminación. Específicamente, en primer lugar, el recipiente de múltiples capas a ensayar se llenó de agua y se tapó, y a continuación se dejó caer para observar visualmente la aparición de cualquier delaminación en su interior. En este momento, el recipiente de múltiples capas se deja caer verticalmente de modo que una parte inferior del recipiente de múltiples capas chocó contra el suelo. El ensayo de caída se repitió mientras la altura de la caída del recipiente de múltiples capas aumentaba y se reducía a intervalos de 15 cm. El número del recipiente de múltiples capas sometido al ensayo de caída era 30.

(2) Permeabilidad al oxígeno/Tasa de transmisión de oxígeno

La permeabilidad al oxígeno de la botella de múltiples capas se midió a 23°C y una humedad relativa del 100% de HR para un interior de la botella y el 50% de HR para un exterior de la botella según ASTM D3985. La medición de la permeabilidad al oxígeno se realizó usando un aparato de medición "OX-TRAN 2/61" disponible de Modern Controls Corp. La permeabilidad al oxígeno inferior indica una mayor propiedad de barrera contra el oxígeno de la botella. Mientras tanto, durante la medición de una tasa de transmisión de oxígeno (OTR) de la capa de barrera de la botella, la botella se delaminó cuidadosamente para separar y muestrear la capa de barrera exclusivamente de ésta, y la OTR de la capa de barrera obtenida de este modo se midió al 60% de HR y 23°C. La medición de la OTR se realizó usando un aparato de medición "OX-TRAN 2/61" disponible de Modern Controls Corp.

(3) Propiedad de barrera contra dióxido de carbono (Pérdida de CO₂)

En una botella (capacidad: 500 ml) se introdujo agua carbonatada que contenía dióxido de carbono en una cantidad de 4 G.V. (volumen de gas: cuatro veces la capacidad de la botella; estado normal). La botella llena de este modo se mantuvo a 23°C y el 50% de HR para medir de forma continua el cambio de la presión interna de la botella con el tiempo. Dado que el dióxido de carbono dentro de la botella penetra a través de una pared de la botella con el paso del tiempo, la presión interna de la botella se reduce con el tiempo. La propiedad de barrera contra el dióxido de carbono de la botella se evaluó a partir del número de días como una vida en almacenamiento de la misma que transcurrieron hasta que un valor de presión interna inicial como el 100% se redujo al 90%. El mayor número de días transcurridos indica una mayor propiedad de barrera contra el dióxido de carbono de la botella.

(4) Contenido de agua de saturación

Una película de poliamida estirada (estirada 10 veces en relación de área) se mantuvo a 23°C y el 50% de HR a 1 atm durante 4 semanas, y el contenido de agua de la película después de la conservación se midió mediante un método de Carl-Fischer usando el aparato "AQ-2000" disponible de Hiranuma Sangyo Co., Ltd. El valor medido de este modo se determinó como un contenido de agua de saturación de la poliamida. La temperatura de medición era de 235°C, y el tiempo de medición era de 30 minutos. Además, la botella se delaminó cuidadosamente para separar y muestrear la capa de barrera de ella, y el contenido de agua de saturación de la capa de barrera se midió mediante el mismo procedimiento como se ha descrito anteriormente.

EJEMPLO 1

En las siguientes condiciones, los materiales de resina en bruto se moldearon 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 enfriarla, la preforma resultante se calentó y se sometió a moldeo por soplado y estirado biaxial, obteniendo de este modo una botella de múltiples capas.

Capa de Poliéster (A)

Tereftalato de polietileno "RT543C" disponible de Nippon Unipet Co., Ltd.

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

Capa de barrera

Poliamida (B): Poli-m-xililenadipamida "MX Nylon S6007" disponible de Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. 95% en peso

Poliamida (C): Nylon 6 "1015B" disponible de Ube Kosan Co., Ltd. 5% en peso

Después de mezclar las resinas, 50 ppm de monolaurato de polioxietileno sorbitán "NONION LT-221" disponible de Nippon Oils & Fats Co., Ltd., como agente antiestático se les añadió y la mezcla resultante se mezcló en seco durante 30 minutos usando una mezcladora. Durante el moldeo de los gránulos obtenidos para producir una

preforma, no se produjeron ni pegado y adhesión de los gránulos sobre una superficie de la pared de una tolva ni división (clasificación) de los gránulos debido a electricidad estática generada en ella y la preforma resultante tenía una calidad estable. El porcentaje en peso de la capa de barrera era el 5% en peso en base a un peso total de la botella de múltiples capas resultante. Los resultados de la evaluación de la botella de múltiples capas se muestran en la Tabla 1.

Forma de la preforma de tres capas

Longitud total: 95 mm; diámetro externo: 22 mm; grosor de la pared: 4,2 mm

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

Condiciones de moldeo para la preforma de tres capas

Temperatura del cilindro de inyección del lado del revestimiento:	280°C
Temperatura del cilindro de inyección del lado del núcleo:	250°C
Temperatura del canal del molde:	280°C
Temperatura del agua de refrigeración:	15°C
Proporción de la resina de barrera en la preforma:	5% en peso

Forma de la botella de múltiples capas

Longitud total: 223 mm; diámetro externo: 65 mm; capacidad: 500 ml; forma del fondo: forma de botella de champán; sin concavidades en una parte cilíndrica.

El moldeo por soplado y estirado biaxial se realizó usando una máquina de moldeo por soplado (Modelo: "EFB100ET") disponible de Frontier Inc.

Condiciones de moldeo por soplado y estirado biaxial

Temperatura de calentamiento de la preforma: 103°C

Presión aplicada a la barra de estiramiento: 0,5 MPa

Presión de soplado primaria: 1,0 MPa

Presión de soplado secundaria: 2,5 MPa

Tiempo de retardo de soplado primario: 0,35 s

Tiempo de soplado primario: 0,28 s

Tiempo de soplado secundario: 2,0 s

Tiempo de evacuación de soplado: 0,6 s

Temperatura del molde: 30°C

EJEMPLOS 2 A 5 Y EJEMPLOS COMPARATIVOS 1 A 3

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto que la composición de la capa de barrera se cambió a las mostradas en la Tabla 1, obteniendo de este modo botellas de múltiples capas. Los resultados de evaluación de las botellas de múltiples capas obtenidas de este modo se muestran en la Tabla 1.

Los significados de las abreviaturas de poliamidas mostradas en la Tabla 1 son los siguientes.

(1) S6007: Poli-m-xililenadipamida "MX Nylon S6007" (producto de polimerización en estado sólido) disponible de Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.

Peso molecular promedio en número: 23500

Viscosidad relativa: 2,70 (según lo medido a 25°C en una solución preparada disolviendo 1 g de la resina en 100 ml

ES 2 373 372 T3

de ácido sulfúrico al 96%; esto se aplica de forma similar a las siguientes descripciones.)

Contenido de agua de saturación: 3,4% en peso

Tasa de absorción de agua: 280 ppm/h^{1/2}

5 (2) S6121: Poli-m-xililenadipamida "MX Nylon S6121" (producto de polimerización en estado sólido) disponible de Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.

Peso molecular promedio en número: 40000

Viscosidad relativa: 3,94

Contenido de agua de saturación: 3,4% en peso

10 Tasa de absorción de agua: 270 ppm/h^{1/2}>

(3) 1015B: Nylon 6 "Grado: 1015B" disponible de Ube Kosan Co., Ltd.

Peso molecular promedio en número: 15000

Contenido de agua de saturación: 7,1% en peso

15 Tasa de absorción de agua: 1090 ppm/h^{1/2}

(4) 1020B: Nylon 6 "Grado: 1020B" disponible de Ube Kosan Co., Ltd.

Peso molecular promedio en número: 20000

Contenido de agua de saturación: 7,1% en peso

20 Tasa de absorción de agua: 1070 ppm/h^{1/2}

(5) 2020B: Nylon 66 "Grado: 2020B" disponible de Ube Kosan Co., Ltd.

Peso molecular promedio en número: 20000

Contenido de agua de saturación: 6,3% en peso

25 Tasa de absorción de agua: 1000 ppm/h^{1/2}

(6) X21F07: Nylon 6I/6T "Grado: NOVAMIDE X21F07" disponible de Mitsubishi Engineering Plastics Co., Ltd.

Contenido de agua de saturación: 11% en peso

Tasa de absorción de agua: 910 ppm/h^{1/2}

30

(7) 3024: Nylon 12 "Grado: 3024NUX" disponible de Ube Kosan Co., Ltd.

Contenido de agua de saturación: 1,2% en peso

Tasa de absorción de agua: 100 ppm/h^{1/2}

35 Como se muestra en los **Ejemplos y Ejemplos Comparativos anteriores**, las botellas obtenidas según la presente invención en las que la capa de barrera estaba compuesta por los diferentes tipos de poliamidas capaces de cumplir los contenidos de agua de saturación específicos, mostraban tanto una muy excelente resistencia a la delaminación como una buena propiedad de barrera contra los gases, mientras que las botellas incapaces de cumplir los requisitos de la presente invención se deterioraban en resistencia a la delaminación o propiedad de barrera contra los gases.

40

TABLA 1-1

	Ejemplos				
	1*	2*	3	4	5
Poliamida (B)	S6007	S6007	S6007	S6007	S6121
Proporción de la capa de barrera (% en peso)	95	85	90	90	90
Poliamida (C)					
Poliamida alifática	1015B	-	1015B	1020B	2020B
Proporción de la capa de barrera (% en peso)	5	-	6,7	5	4
Poliamida amorfa semi-aromática	-	X21F07	X21F07	X21F07	X21F07
Proporción de la capa de barrera (% en peso)	-	15	3,3	5	6
Altura de delaminación (cm)	250	270	319	308	310
OTR de la capa barrera [cc·mm/(m ² ·día·atm)]	0,06	0,08	0,07	0,07	0,06
Permeabilidad al oxígeno de la botella (cc/botella·día·0,21 atm)	0,011	0,013	0,012	0,012	0,011
Pérdida de CO ₂ (día)	120	105	115	112	119
Contenido de agua de saturación de la capa de barrera (% en peso)	3,6	4,5	3,8	4,0	4,0

* no de acuerdo con la invención

TABLA 1-2

	Ejemplos comparativos		
	1	2	3
Poliamida (B)	S6007	S6007	S6007
Proporción de la capa de barrera (% en peso)	100	50	80
Poliamida (C)			
Poliamida alifática	-	1015B	3024
Proporción de la capa de barrera (% en peso)	-	40	20
Poliamida amorfa semi-aromática	-	X21F07	-
Proporción de la capa de barrera (% en peso)	-	10	-
Altura de delaminación (cm)	150	302	180
OTR de la capa barrera [cc·mm/(m ² ·día·atm)]	0,06	0,19	0,16
Permeabilidad al oxígeno de la botella (cc/botella·día·0,21 atm)	0,011	0,02	0,019
Pérdida de CO ₂ (día)	120	63	70
Contenido de agua de saturación de la capa de barrera (% en peso)	3,4	5,6	3,0

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

- 5 Según la presente invención, la botella de múltiples capas que tiene una alta libertad de forma del recipiente y una excelente propiedad de barrera contra los gases se produce con bajos costes dado que la botella está sustancialmente libre de delaminación. Por lo tanto, la presente invención es enormemente valiosa desde puntos de vista industriales.

REIVINDICACIONES

1. Una botella de múltiples capas que comprende capas externa e interna hechas cada una principalmente de un poliéster (A) y al menos una capa de barrera interpuesta entre las capas externa e interna,
 5 en la que el poliéster (A) es una resina termoplástica obtenida polimerizado un componente de ácido dicarboxílico que contiene el 80% molar o más de ácido tereftálico con un componente de diol que contiene el 80% molar o más de etilenglicol; y la capa de barrera comprende
- 10 una poliamida (B) obtenida policondensando un componente de diamina que contiene el 70% molar o más de m-xililendiamina con un componente de ácido dicarboxílico que contiene el 70% molar o más de un ácido α,ω -dicarboxílico alifático lineal que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, y
- 15 una poliamida (C) que es una combinación de una poliamida alifática y una poliamida amorfa semi-aromática,
- en la que la poliamida amorfa semi-aromática se usa en una cantidad de 0,25 a 4 partes en peso por 1 parte en peso de la poliamida alifática;
- 20 en la que el contenido de agua de saturación de la poliamida (C) es del 3 al 13% en peso según lo medido a 23°C y el 50% de HR a 1 atm, que es un contenido de agua de saturación mayor que el de la poliamida (B) y
- el contenido de la poliamida (C) en la capa de barrera es el 20% en peso o menos en base a un peso de la capa de barrera.
- 25 2. La botella de múltiples capas según la reivindicación 1, en la que el contenido de agua de saturación de la poliamida (B) es del 2,5 al 5% en peso.
3. La botella de múltiples capas según la reivindicación 1, en la que el contenido de la poliamida (C) en la capa de barrera es del 1 al 20% en peso en base al peso de la capa de barrera.
- 30 4. La botella de múltiples capas según la reivindicación 1, en la que la poliamida alifática es ácido poli(6-aminohexanoico) y/o poli(hexametilenadipamida), y la poliamida amorfa semi-aromática es un copolímero de hexametilenisofalamida/hexametilentereftalamida.
- 35 5. La botella de múltiples capas según la reivindicación 1, en la que la capa de barrera contiene una sal metálica de ácido alifático que tiene de 18 a 50 átomos de carbono en una cantidad de 0,005 a 1,0 partes en peso en base a 100 partes en peso de la cantidad total de la capa de barrera.
- 40 6. La botella de múltiples capas según la reivindicación 1, en la que la capa de barrera contiene un agente antiestático en una cantidad de 1 a 1000 ppm.
7. La botella de múltiples capas según la reivindicación 1, en la que la poliamida (B) tiene un peso molecular promedio en número de 18000 a 43500.
- 45 8. La botella de múltiples capas según la reivindicación 1, en la que la botella de múltiples capas tiene una estructura de tres capas que comprende sucesivamente una capa del poliéster (A), la capa de barrera y una capa del poliéster (A).
- 50 9. La botella de múltiples capas según la reivindicación 1, en la que la botella de múltiples capas tiene una estructura de cinco capas que comprende sucesivamente una capa del poliéster (A), la capa de barrera, una capa del poliéster (A), la capa de barrera y una capa del poliéster (A).
10. La botella de múltiples capas según la reivindicación 1, en la que un porcentaje en peso de la capa de barrera es del 1 al 20% en peso en base a un peso total de la botella de múltiples capas.
- 55 11. La botella de múltiples capas según la reivindicación 1, en la que la capa de barrera es una capa obtenida a partir de una mezcla combinada en seco de la poliamida (B) y la poliamida (C).