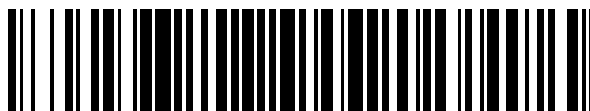


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 192**

51 Int. Cl.:

B29C 45/16	(2006.01)	B29K 77/00	(2006.01)
B29C 49/06	(2006.01)	B29L 9/00	(2006.01)
B29C 49/08	(2006.01)		
B29C 49/22	(2006.01)		
B32B 27/32	(2006.01)		
B32B 27/34	(2006.01)		
C08L 23/00	(2006.01)		
C08L 23/26	(2006.01)		
C08L 77/06	(2006.01)		
B29K 23/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07830166 .0**
96 Fecha de presentación: **19.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2082861**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.07.2009**

54 Título: **Cuerpo moldeado por inyección que tiene una excelente propiedad de barrera**

30 Prioridad:
19.10.2006 JP 2006284766
19.10.2006 JP 2006284767
19.02.2007 JP 2007038070

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2012

73 Titular/es:
mitsubishi gas chemical company, inc.
(100.0%)
5-2, MARUNOUCHI 2-CHOME
CHIYODA-KU TOKYO 100-8324, JP

72 Inventor/es:
SATO, KAZUNOBU y
MARUYAMA, KATSUYA

74 Agente/Representante:
ZEA CHECA, Bernabé

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).

ES 2 389 192 T3

DESCRIPCIÓN

Cuerpo moldeado por inyección que tiene una excelente propiedad de barrera

5 Campo técnico

[0001] La presente invención se refiere a artículos moldeados por inyección que tienen una excelente propiedad de barrera y aspecto, etc. y, más particularmente, a artículos multicapa moldeados por inyección que resultan excelentes en cuanto a propiedad de barrera, aspecto, resistencia a la exfoliación, resistencia al calor, etc. y a artículos monocapa moldeados por inyección que resultan excelentes en cuanto a propiedad de barrera, aspecto, etc.

Técnica anterior

15 [0002] El moldeado por inyección se ha extendido y utilizado profusamente en diversas aplicaciones, tales como piezas mecánicas, piezas de automóviles, piezas eléctricas y electrónicas y envases para alimentos y medicamentos, gracias a que es capaz de producir artículos moldeados que tienen una forma compleja con una alta productividad. En particular, los envases para bebidas, etc. se han construido frecuentemente a partir de artículos moldeados por inyección, debido a que la parte de la boquilla de estos envases está formada en una excelente forma roscada para asegurar un apriete suficiente de la tapa en la misma.

20 Se han utilizado diversas resinas generales como material para el moldeado por inyección de artículos, incluyendo poliolefinas tales como polietileno y polipropileno, poliésteres y poliestirenos. De estas resinas, poliolefinas tales como polipropileno se han utilizado extensivamente en diversas aplicaciones, tales como envases, porque tienen una excelente fluidez y resistencia al calor tras el moldeado, así como muestran un peso ligero y baja absorción de humedad y están disponibles a bajo coste.

25 Sin embargo, las propiedades de barrera de las poliolefinas tienden a deteriorarse frente a gases como el oxígeno y, así pues, no son adecuadas como envases para preservar contenidos que tengan tendencia a verse afectados de modo adverso por el oxígeno, etc., o como envases para alimentos o medicamentos que se requiere que muestren una buena conservación de las propiedades en condiciones medioambientales adversas, tales como condiciones de alta temperatura. En consecuencia, se han desvelado métodos en los que un material de barrera, tal como las poliamidas, se mezcla en las poliolefinas para mejorar la propiedad de barrera de las poliolefinas (hágase referencia a los Documentos de Patente 1 y 2).

30 Estos métodos podrían mejorar en alguna medida la propiedad de barrera de las poliolefinas. Sin embargo, el material de barrera a mezclar debe dispersarse en las poliolefinas en unas condiciones específicas, de modo que las poliolefinas tiendan a mejorar su propiedad de barrera solo en una medida insuficiente. Además, estos métodos también tienen el problema de que los artículos moldeados que se obtienen de la mezcla de resina tienden a tener un aspecto pobre debido a las poliamidas, que están presentes localmente cerca de una superficie de los mismos. Más específicamente, el método del Documento de Patente 1 exige un moldeado por soplado y estirado biaxial, y la propiedad de barrera de los artículos moldeados obtenidos sin llevar a cabo el moldeado por soplado y estirado biaxial tienden a deteriorarse. Mientras tanto, el Documento de Patente 2 desvela el artículo moldeado compuesto fabricado de una matriz de poliolefina y una poliamida amorfa en la forma de una pluralidad de masas dispersadas en la poliolefina, pero no prevé nada sobre poliamidas cristalinas y poliamidas que tengan un esqueleto de m-xilileno.

35 [0003] Tras producir un artículo moldeado que tenga una estructura multicapa, incluyendo capas de poliolefina y una capa de barrera, mediante el método de moldeado por inyección, puesto que el material para la capa de barrera no muestra adhesión a las capas de poliolefina, se requiere que el artículo moldeado tenga, por ejemplo, una estructura que tiene al menos cinco capas, es decir, una estructura laminar de capa de poliolefina/capa adhesiva/capa de barrera/capa de poliolefina. La producción del artículo moldeado que tiene dicha estructura multicapa tiende a ir acompañada de dificultades en vista de su estructura y capacidad de moldeado y, así pues, se ha practicado rara vez desde los puntos de vista industriales. En consecuencia, se desvela un método en el que la poliolefina está combinada con una poliolefina modificada para mejorar la adhesión de la capa de poliolefina a la capa de barrera, y no es necesaria una capa adhesiva entre las mismas (hágase referencia al Documento de Patente 3). El método del Documento de Patente 3 mejora la adhesión entre la capa de poliolefina y la capa de barrera, pero requiere una gran cantidad de la poliolefina modificada para asegurar una adhesión suficiente entre estas capas. Además, este método tiene el problema de que la resistencia al calor del artículo moldeado resultante tiende a deteriorarse debido a la adición de poliolefina modificada al mismo.

40 [0004] Los presentes inventores han propuesto previamente la resina de poliamida obtenida a partir de la policondensación de un componente de diamina que contiene 70% en moles o mayor de m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico mixto que contiene un ácido dicarboxílico alifático α,ω -lineal y ácido isoftálico (hágase referencia al Documento de Patente 4). La resina de poliamida muestra una excelente propiedad de barrera. Sin embargo, sigue siendo necesario que un artículo multicapa moldeado por inyección producido utilizando la resina de poliamida se mejore adicionalmente en su resistencia a la exfoliación.

65 Documento de Patente 1: JP 2004-292037A

Documento de Patente 2: JP 2005-8664A
Documento de Patente 3: JP 2006-131275A
Documento de Patente 4: JP 2004-352985A

5 **[0005]** En el documento EP 1475403A1 se describen artículos moldeados multicapa en los que una capa está fabricada de una resina de poliamida y una capa adicional está fabricada de una resina termoplástica distinta de la resina de poliamida. La resina de poliamida comprende una unidad constitutiva de diamina de la que 70% en moles o mayor se deriva de m-xililendiamina y una unidad constitutiva de ácido dicarboxílico de la que 70% en moles o mayor se deriva de ácido dicarboxílico que contiene ácido dicarboxílico alifático C₄ a C₂₀ α,ω -lineal y, al menos, uno
10 de ácido isoftálico y ácido naftalenodicarboxílico en una proporción molar de 30:70 a 95:5.

[0006] Los artículos moldeados multicapa que comprenden una capa de barrera para gas que comprende una poliamida se describen en los documentos JPJP 62-52030 A y JP 2003-291937 A.

15 **[0007]** La fabricación de un artículo moldeado multicapa con propiedades de barrera para gas se describe en el documento JP 63-078705 A.

[0008] Los cuerpos moldeados que se preparan a partir de piezas formadas por separado con una composición diferente se describen en el documento EP0393409A1.

20

Divulgación de la invención

Problema a resolver por la invención

25 **[0009]** Un objeto de la presente invención es resolver los problemas convencionales mencionados que se encuentran en envases obtenidos mediante moldeo por inyección, y proporcionar un artículo multicapa moldeado por inyección que tenga una propiedad de barrera, aspecto, resistencia a la exfoliación y resistencia al calor excelentes, que se pueda producir de una forma que resulte ventajosa económicamente.

Medios para resolver el problema

[0010] Como resultado de las investigaciones tanto extensivas como intensivas para lograr el objeto anterior, los presentes inventores han encontrado que el objeto se logra adecuadamente por medio de un artículo multicapa moldeado por inyección que incluye una capa de resina compuesta de una resina de poliamida, una poliolefina
35 modificada y otra resina de poliamida como una capa de barrera, de acuerdo con la reivindicación 1. La presente invención se ha logrado sobre la base de los hallazgos mencionados.

[0011] Así pues, la presente invención se refiere a los artículos moldeados por inyección como se describen en los siguientes aspectos.

40

Efecto de la invención

[0012] El artículo moldeado por inyección con una estructura multicapa de acuerdo a la presente invención es excelente en propiedad de barrera, resistencia a la exfoliación, resistencia al calor y aspecto. En particular, los
45 artículos multicapa moldeados por inyección están exentos de sufrir exfoliación entre una capa de resina de barrera y las capas adyacentes, incluso cuando están expuestos a fuertes impactos o caídas durante su transporte, tienen la capacidad de evitar la exfoliación, incluso aunque no se les haya dado una forma con menos partes irregulares y con dobleces y, así pues, muestran una gran libertad de diseño.

50 **[0013]** Así pues, los artículos multicapa moldeados por inyección se utilizan adecuadamente como envases para alimentos líquidos tales como bebidas y sopas, o para alimentos y medicamentos que puedan estar sujetos a tratamiento en retorta, etc.

Mejor modo para realizar la invención

55

[0014] La resina de poliamida (A) utilizada en los artículos multicapa moldeados por inyección de acuerdo con la presente invención incluye una unidad constitutiva de diamina y una unidad constitutiva de ácido dicarboxílico en la que 70% en moles o mayor de la unidad constitutiva de diamina se deriva de m-xililendiamina y 70% en moles o mayor de la unidad constitutiva de ácido dicarboxílico se deriva de un ácido dicarboxílico que contiene un ácido
60 dicarboxílico alifático α,ω -lineal C₄ a C₂₀ y ácido isoftálico, en una proporción molar de 30:70 a 100:0.

Los artículos multicapa moldeados por inyección de la presente invención incluyen al menos una capa de una composición de resina de barrera, que contiene la resina de poliamida (A) como un componente principal y, preferiblemente, tienen una estructura multicapa en la que la capa de la composición de resina de barrera está intercalada entre las capas de resina termoplástica (E), cada una fabricada con una poliolefina.

[0015] Los ejemplos de diaminas distintas de m-xililendiamina que se pueden utilizar como materia prima para la producción de la resina de poliamida (A) incluyen diaminas alifáticas, tales como tetrametilendiamina, pentametilendiamina, 2-metilpentanodiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, dodecametilendiamina, 2,2,4-trimetil-hexametilendiamina y 2,4,4-trimetil-hexametilendiamina, 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 (incluyendo isómeros estructurales de la misma) y bis(aminometil)triciclododecano (incluyendo isómeros estructurales del mismo) y diaminas que contienen anillos aromáticos, tales como bis(4-aminofenil)éter, p-fenilendiamina, p-xililendiamina y bis(aminometil)naftaleno. Estas diaminas distintas de m-xililendiamina se pueden utilizar en una cantidad del 30% en moles o menor sobre la base de la totalidad de los componentes de diamina.

[0016] Los ejemplos de ácido dicarboxílico alifático α,ω -lineal C_4 a C_{20} 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. De estos ácidos, es especialmente preferido el ácido adípico.

La proporción molar de ácido dicarboxílico alifático α,ω -lineal C_4 a C_{20} a ácido isoftálico en el ácido dicarboxílico mixto es de 30:70 a 100:0, preferiblemente de 30:70 a 95:5, más preferiblemente de 40:60 a 95:5 y todavía más preferiblemente de 60:40 a 90:10. Cuando se utiliza el ácido dicarboxílico mixto que contiene ácido isoftálico en el intervalo especificado anteriormente, la resina de poliamida resultante tiene una propiedad de barrera mejorada. Además, la resina de poliamida producida usando el ácido dicarboxílico mixto no solo tiene un punto de fusión inferior, se forma a una temperatura inferior y es posible, así pues, producirla usando menos energía y con un ciclo de moldeado acortado, sino que además muestra una mayor viscosidad de fusión y tiene, así pues, una capacidad de moldeo mejorada sin una reducción de la resina, etc., en comparación con la resina de poliamida producida únicamente a partir de ácido dicarboxílico alifático α,ω -lineal C_4 a C_{20} .

[0017] Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos distintos del ácido dicarboxílico alifático α,ω -lineal C_4 a C_{20} y ácido isoftálico, que se pueden utilizar como un componente de ácido dicarboxílico de la resina de poliamida (A) en la presente invención, incluyen compuestos de ácido ftálico, tales como ácido tereftálico y ácido ortoftálico, ácidos naftalenodicarboxílicos, tales como ácido 1,2-naftalenodicarboxílico, ácido 1,3-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 1,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 1,7-naftalenodicarboxílico, ácido 1,8-naftalenodicarboxílico, ácido 2,3-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácidos monocarboxílicos, tales como ácido benzoico, ácido propiónico, ácido butírico; ácidos policarboxílicos, tales como ácido trimelítico y ácido piromelítico, anhídridos de ácido carboxílico, tales como anhídrido trimelítico y anhídrido piromelítico.

En la resina de poliamida (A) utilizada en la presente invención, el contenido de la unidad constitutiva derivada de estos ácidos dicarboxílicos distintos del ácido dicarboxílico alifático α,ω -lineal C_4 a C_{20} y ácido isoftálico está dentro del intervalo de 30% en moles o menor, sobre la base de la totalidad de las unidades constitutivas de ácido dicarboxílico.

[0018] La resina de poliamida (A) se produce mediante la policondensación de un componente diamina que contiene m-xililendiamina en una cantidad de 70% en moles o mayor, con un componente de ácido dicarboxílico que contiene el ácido dicarboxílico mixto compuesto del ácido dicarboxílico alifático α,ω -lineal C_4 a C_{20} y ácido isoftálico en una proporción molar de 30:70 a 100:0, en una cantidad de 70% en moles o mayor. El método de producción no está particularmente limitado. La resina de poliamida (A) puede producirse por métodos conocidos convencionales, tales como polimerización atmosférica en estado fundido y polimerización a presión en estado fundido.

Por ejemplo, la resina de poliamida (A) se puede producir calentando una sal de nylon producida a partir de m-xililendiamina y ácido adípico, o a partir de m-xililendiamina, ácido adípico y ácido isoftálico a presión en presencia de agua y polimerizando la sal de nylon mientras se mantiene en estado fundido y retirando el agua añadida y el agua condensada que se ha producido del sistema de reacción. Alternativamente, la resina de poliamida (A) se puede producir añadiendo directamente m-xililendiamina a ácido adípico o una mezcla de ácido adípico y ácido isoftálico, que se mantiene en estado fundido, y policondensando estos compuestos unos con otros, a presiones normales. En el último método, para evitar que se solidifique el sistema de reacción, se añade continuamente m-xililendiamina al componente de ácido dicarboxílico y la reacción de policondensación entre ellos transcurre mientras se calienta el sistema de reacción para mantener la temperatura de reacción durante la adición a una temperatura no inferior a los puntos de fusión de los oligoamidas y poliamidas producidas.

[0019] Tras la policondensación para la producción de la resina de poliamida (A), se pueden añadir lactamas tales como ϵ -caprolactama, ω -lauro lactama y ω -enantilactama, aminoácidos tales como ácido 6-aminocaproico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 11-amino undecanoico, ácido 12-aminododecanoico, ácido 9-aminononanoico y ácido p-aminometilbenzoico, etc., al sistema de reacción de policondensación, a menos que la adición de las mismas tenga efectos adversos sobre las propiedades de la resina de poliamida obtenida.

[0020] La resina de poliamida (A) preferiblemente se somete adicionalmente a tratamiento térmico, después de la

policondensación anterior, para mejorar la viscosidad de fusión de la misma. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante un método en el que la resina de poliamida se calienta ligeramente en presencia de agua en una atmósfera de gas inerte o a presión reducida, utilizando un calentador intermitente, tal como un tambor giratorio y cristaliza mientras se evita la fusión del mismo, seguido de someter la resina resultante a un tratamiento

5 térmico adicional; un método en el que la resina de poliamida se calienta y cristaliza en una atmósfera de gas inerte, utilizando un calentador agitador de tipo ranura y tratando posteriormente la resina resultante con calor en una atmósfera de gas inerte, utilizando un calentador en forma de tolva, o un método en el que la resina de poliamida cristaliza utilizando un calentador agitador de tipo ranura y tratando posteriormente la resina resultante con calor, utilizando un calentador intermitente tal como un tambor giratorio. Entre estos métodos, el preferido es el método en

10 el que la cristalización y el tratamiento térmico se llevan a cabo mediante un calentador intermitente. Las condiciones de los tratamientos se controlan preferiblemente de forma que la resina de poliamida (A) obtenida mediante la polimerización se calienta de 70 °C a 120 °C durante 0,5 a 4 h en presencia de agua en una proporción de 1 a 30 % en masa con base en la resina de poliamida y cristalizada, y después se realiza un tratamiento térmico adicional a una temperatura desde [punto de fusión de la resina de poliamida (A) - 50 °C] hasta [punto de fusión de

15 la resina de poliamida (A) - 10 °C] durante 1 a 12 h en una atmósfera de gas inerte o a presión reducida.

[0021] La resina de poliamida (A) utilizada en los artículos multicapa moldeados por inyección tiene preferiblemente una viscosidad relativa de 2,5 o mayor, y más preferiblemente 3 o mayor, medida a 25 °C en ácido sulfúrico concentrado al 96 % en masa como disolvente con una concentración de 1 g/100 ml. Cuando la viscosidad

20 relativa de la resina de poliamida (A) es inferior a 2,5, la resina de poliamida (A) tiende a ser insuficiente en propiedad de adhesión, causando de ese modo la exfoliación del artículo resultante.

[0022] El punto de fusión de la resina de poliamida (A) utilizada en los artículos multicapa moldeados por inyección de la presente invención se controla preferiblemente en un intervalo de temperatura de 160 a 240 °C, más

25 preferiblemente de 170 a 235 °C y aún más preferible de 180 a 230 °C.

Además, cuando el punto de fusión de la resina de poliamida (A) utilizada en el artículo multicapa moldeado por inyección se controla para acercarlo al punto de fusión de la resina termoplástica (F) utilizada para intercalar la capa de la composición de resina de barrera entre las capas de la misma, también es posible evitar que aparezcan defectos tales como irregularidades en el grosor, debido a diferencias en la temperatura de moldeo entre las resinas

30 tras la producción del artículo multicapa moldeado, o suprimir la generación de olores desagradables y coloraciones indeseadas debido al deterioro de las resinas.

[0023] El punto de transición vítrea de la resina de poliamida (A) está preferiblemente en el intervalo de 80 a 130 °C. La poliamida que tiene un punto de transición de 80 °C o mayor, muestra una propiedad de barrera excelente en

35 condiciones de alta temperatura.

La resina de poliamida (A) utilizada adecuadamente en la presente invención tiene una concentración final de grupo amino de menos de 40 μ -equivalente/g, preferiblemente de 10 a 30 μ -equivalente/g y más preferiblemente una concentración de grupo carboxilo de 40 a 100 μ -equivalente/g o mayor. Cuando se controla la concentración final de grupo amino de la resina de poliamida (A) en el intervalo especificado anteriormente, la capa de barrera resultante

40 está exenta de decoloración amarilla.

[0024] La resina de poliamida (A) contiene preferiblemente un compuesto de fósforo para mejorar la estabilidad durante el procesamiento tras el moldeo por fusión o evitar coloraciones no deseadas de la resina de poliamida. Como el compuesto de fósforo se pueden utilizar adecuadamente aquellos compuestos de fósforo que contienen un

45 metal alcalino o metal alcalinotérreo. Los ejemplos del compuesto de fósforo incluyen fosfatos, hipofosfitos y fosfitos de sodio, magnesio, calcio, etc. Entre estos compuestos de fósforo, se utilizan preferiblemente los hipofosfitos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, debido a su excelente efecto anticolorante para poliamidas. La concentración del compuesto de fósforo en la resina de poliamida (A) es de 200 ppm o menor, preferiblemente 160 ppm o menor y más preferiblemente 100 ppm o menor respecto al átomo de fósforo.

50 Mientras tanto, la resina de poliamida (A) también puede contener, además de los compuestos de fósforo anteriores, diversos aditivos tales como lubricantes, agentes opacificantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores climáticos, absorbedores de ultravioleta, agentes nucleantes, plastificantes, retardantes de llama, agentes antiestáticos, agentes anticoloración y agentes antigelificación, a menos que la adición de los mismos tenga efectos adversos sobre los efectos pretendidos de la presente invención. Adicionalmente, diversos materiales, aunque no

55 particularmente limitados a los descritos anteriormente, se pueden mezclar en la resina de poliamida (A).

[0025] La resina de poliamida (A) preferiblemente se seca antes de utilizarla hasta el punto de que el contenido de agua en la misma se reduzca a 0,10% en masa o menor, preferiblemente 0,08% en masa o menor y más preferiblemente 0,05% en masa o menor. La resina de poliamida (A) que tiene un contenido de agua de 0,10% en

60 masa o menor está exenta de la formación de burbujas de aire debido al vapor de agua generado por la misma tras la mezcla en estado fundido con otros componentes. La resina de poliamida (A) se puede secar mediante métodos conocidos. Por ejemplo, se puede adoptar un método en el que la resina de poliamida (A) se cargue en un tambor vasculante calentable equipado con una bomba de vacío (recipiente de vacío giratorio) o un secador de presión reducida y se caliente y seque a una temperatura no mayor que el punto de fusión del polímero, y preferiblemente

65 no mayor de 160 °C a presión reducida.

[0026] La poliolefina modificada (B) utilizada apropiadamente en la presente invención se obtiene modificando mediante injerto la poliolefina (C) con un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido del mismo.

La poliolefina (C) utilizada en la presente invención incluye diversas poliolefinas. Los ejemplos de la poliolefina incluyen homopolímeros de hidrocarburos etilénicamente insaturados que tienen 2 o más átomos de carbono y, preferiblemente, de 2 a 8 átomos de carbono, tales como polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad lineal, polipropileno, polibuteno-1 y 1-polimetil-penteno; homopolímeros de α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono; copolímeros de α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono (tales como copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, copolímeros de etileno-1-buteno, copolímeros de etileno-4-metil-1-penteno, copolímeros de etileno-1-hexeno, copolímeros de etileno-1-octeno, copolímeros de etileno-1-deceno, copolímeros de propileno-1-buteno, copolímeros de propileno-4-metil-1-penteno, copolímeros de propileno-1-hexeno, copolímeros de propileno-1-octeno y copolímeros de propileno-1-deceno); y copolímeros de una α -olefina que tienen de 3 a 20 átomos de carbono con una olefina cíclica (tales como copolímeros de α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono con norborneno). Estas poliolefinas se pueden utilizar de forma individual o en forma de mezcla de dos o más de las mismas. Entre estas poliolefinas, se prefieren polietileno, polipropileno, 1-polibuteno y resinas que tengan un elevado punto de transición vítrea, tales como los copolímeros de una α -olefina con una olefina cíclica y, más preferiblemente, polipropileno, porque su resistencia al calor es excelente.

La poliolefina (C) utilizada en la presente invención preferiblemente tiene un índice de fluidez (MFR) de 1 a 100 g/10 min, medido a 190 °C bajo una carga de 2,16 kgf. Cuando se utiliza la poliolefina (C) que tiene un MFR de 1 g/10 min o mayor, el artículo moldeado resultante estará exento de defectos de moldeado tales como irregularidades en el grosor.

[0027] Como se ha descrito anteriormente, la poliolefina modificada (B) utilizada en la presente invención se obtiene modificando mediante injerto la poliolefina (C) anterior con un ácido carboxílico no saturado o un anhídrido del mismo, y se puede seleccionar adecuadamente de entre aquellas utilizadas extensivamente de forma general como compatibilizadores o adhesivos.

Los ejemplos específicos del ácido carboxílico insaturado o anhídrido del mismo incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido α -etil acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido tetrahidroftálico, ácido cloromaleico, ácido butenil succínico y anhídridos de estos ácidos. Entre estos ácidos y anhídridos, se prefieren ácido maleico y anhídrido maleico.

Como método para obtener la poliolefina (B) modificada mediante copolimerización por injerto de la poliolefina con el ácido carboxílico insaturado o anhídrido del mismo, se pueden utilizar diversos métodos convencionales conocidos. Por ejemplo, se puede utilizar un método de fusión de la poliolefina utilizando una extrusora, etc., y añadir después un monómero como injerto a la poliolefina fundida para copolimerizar la poliolefina con el mismo; un método de disolución de la poliolefina en un disolvente y añadir después un monómero como injerto a la solución resultante para copolimerizar la poliolefina con el mismo; y un método de suspensión de la poliolefina en agua y añadir después un monómero como injerto a la suspensión resultante para copolimerizar la poliolefina con el mismo.

Los ejemplos de poliolefina modificada mediante injerto (B) de este modo incluyen "MODIC AP-P502" y "MODIC AP-P565" (todas disponibles en Mitsubishi Chemical Corp.), "ADMER GT6" disponible en Mitsubishi Chemical Corp. y "ADTEX DUO500" disponible en Nippon Polyethylene Co., Ltd. La poliolefina modificada (B) utilizada en la presente invención tiene preferiblemente un índice de fluidez (MFR) de 0,5 a 50 g/10 min, medido a 190 °C bajo una carga de 2,16 kgf. Al controlar el MFR de la poliolefina modificada (B) en el intervalo especificado anteriormente, la resina resultante muestra una excelente propiedad de adhesión y capacidad de moldeado.

[0028] La capa de la composición de resina de barrera para el artículo multicapa moldeado por inyección se obtiene mezclando la resina de poliamida (A), la poliolefina modificada (B) y la poliamida libre del grupo m-xilileno (D) entre sí. La composición de resina de barrera para el artículo multicapa moldeado por inyección contiene entre 50 y 90% en masa de resina de poliamida (A), de 2 a 45% en masa de poliolefina modificada (B) y de 2 a 45% en masa de poliamida (D) libre del grupo m-xilileno y preferiblemente contiene de 55 a 85% en masa del componente (A), de 5 a 40% en masa del componente (B) y de 5 a 40% en masa del componente (D).

La poliamida (D) libre del grupo m-xilileno es preferiblemente más blanda que la resina de poliamida (A). Los ejemplos de poliamida (D) libre del grupo m-xilileno incluyen poliamidas alifáticas como nylon-4, nylon-6, nylon-12, nylon-66, nylon-46, nylon-610, nylon-612 y nylon-666 (copolímero de nylon-6 con nylon-66). Entre estas poliamidas alifáticas, se prefiere nylon-6, nylon-66 y nylon-666.

Cuando se ajusta el contenido del componente (A) en la composición de resina de barrera que contiene la poliamida (D) libre del grupo m-xilileno a 50% en masa o mayor, la composición de resina resultante muestra una propiedad de barrera suficiente, mientras que cuando se ajusta el contenido del componente (A) en la composición de resina de barrera que contiene la poliamida (D) libre del grupo m-xilileno a 90% en masa o menor, la capa resultante muestra una adhesión suficiente a las capas adyacentes. Además, cuando se ajusta el contenido del componente (B) en la composición de resina de barrera que contiene poliamida (D) libre del grupo m-xilileno a 20% en masa o mayor, la composición de resina resultante muestra una propiedad de adhesión suficiente, mientras que cuando se ajusta el contenido del componente (B) en la composición de resina de barrera que contiene poliamida (D) libre del grupo m-xilileno a 45% en masa o menor, la composición de resina resultante muestra una propiedad de barrera suficiente.

[0029] La poliamida (D) libre del grupo m-xilileno tiene preferiblemente una viscosidad de menos de 5 y, más preferiblemente, de menos de 4, medida a 25 °C en ácido sulfúrico concentrado al 96% en masa como un disolvente con una concentración de 1 g/100 ml. Cuando se ajusta la viscosidad relativa de la poliamida (D) libre del grupo m-xilileno a menos de 5, la composición de resina resultante estará exenta de problemas tales como variación en la salida de la extrusión o rotura de las hebras extruidas al ser premezcladas en una extrusora.

Mientras tanto, la viscosidad relativa de la poliamida (D) libre del grupo m-xilileno se determina como sigue. Esto es, un gramo de la poliamida (D) libre del grupo m-xilileno se pesa con precisión y se disuelve en 100 ml de ácido sulfúrico al 96% en masa a una temperatura de 20 a 300 °C mientras se agita. Después de haberse disuelto por completo en el ácido la poliamida (D) libre del grupo m-xilileno, se toma rápidamente una muestra de 5 cc de la solución resultante y se coloca en un viscosímetro Canon Fenske. Después de haber llenado el viscosímetro con la solución de poliamida se permite que permanezca a una temperatura constante de 25 °C durante 10 min. Se mide el tiempo de goteo (t) de la solución. También se mide el tiempo de goteo (t_0) del ácido sulfúrico al 96% en masa de forma independiente. La viscosidad relativa de la poliamida (D) libre del grupo m-xilileno se calcula a partir de los tiempos de goteo t y t_0 medidos de este modo, de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\text{Viscosidad Relativa} = (t)/(t_0)$$

[0030] Como se ha descrito anteriormente, los artículos multicapa moldeados por inyección de la presente invención incluyen al menos una capa de la composición de resina de barrera, que preferiblemente se intercala entre las capas de resina termoplástica (F).

Las capas de resina termoplástica (F) respectivas pueden estar formadas a partir de diversas resinas termoplásticas, preferiblemente a partir de poliolefinas. Los ejemplos de las poliolefinas utilizadas para la producción de las capas de resina termoplástica (F) entre las que se intercala la capa de la composición de resina de barrera incluyen polietileno de baja densidad lineal, polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polietileno de alta densidad de peso molecular ultra alto, polipropileno, copolímeros de dos o más tipos de olefinas seleccionadas de etileno, propileno, buteno, etc., y mezclas de estos compuestos. Entre estas poliolefinas, se prefiere especialmente el polipropileno por la excelente resistencia al calor del mismo. Además, las poliolefinas para las capas de resina termoplástica (F) se pueden utilizar en forma de mezcla con otras resinas tales como elastómeros o como una mezcla con otros aditivos tales como, por ejemplo, negro de humo y retardantes de llama.

[0031] Los artículos multicapa moldeados por inyección de la presente invención se pueden producir, por ejemplo, del modo siguiente. Utilizando una máquina de moldeo por inyección que tiene dos cilindros de inyección; la resina termoplástica y la composición de resina de barrera se inyectan desde un cilindro de inyección en la parte exterior, y un cilindro de inyección en la parte central, respectivamente, a través de conductos calientes en una cavidad del molde, para obtener un cuerpo multicapa. Adicionalmente, el artículo multicapa moldeado por inyección obtenido de este modo, se somete a moldeo por soplado y estirado biaxial, para obtener un artículo multicapa moldeado por inyección y estirado. El moldeo por soplado y estirado biaxial del artículo multicapa moldeado por inyección se puede llevar a cabo mediante los métodos convencionales conocidos. Por ejemplo, se puede adoptar el método en el que el artículo multicapa moldeado por inyección se calienta a una temperatura de 120 a 170 °C, medida en su superficie, y después se somete a moldeo por soplado. La presión de soplado utilizada en el método anterior es normalmente de 1 a 4 MPa.

[0032] De acuerdo al método anterior, en la etapa de inyección de la resina termoplástica tal como las poliolefinas que forman capas internas y externas a través del cilindro de inyección en la parte exterior y de inyección de la composición de resina de barrera que forma la capa de barrera a través del cilindro en la parte central, la resina termoplástica se inyecta en primer lugar y después se inyecta la composición de resina de barrera y, adicionalmente, la cantidad necesaria de resina termoplástica se inyecta para llenar completamente la cavidad del molde, produciendo de ese modo un artículo multicapa moldeado que tiene una estructura de tres capas (resina termoplástica/composición de resina de barrera/resina termoplástica). Mientras tanto, el método para producir la preforma multicapa no está particularmente limitado al método mencionado anteriormente.

[0033] El grosor promedio de las capas de resina termoplástica (F) respectivas en los artículos multicapa moldeados por inyección es preferiblemente de 0,01 a 3,0 mm. El grosor promedio de la capa de composición de resina de barrera en los artículos multicapa moldeados por inyección es preferiblemente de 0,005 a 2 mm. El grosor de la pared de un envase multicapa constituido a partir de los artículos multicapa moldeados por inyección no se mantiene necesariamente constante en una pieza completa del mismo, y el grosor medio de la pared del envase multicapa es normalmente de 0,01 a 5,0 mm.

[0034] Los artículos multicapa moldeados por inyección producidos de acuerdo con la presente invención pueden someterse respectivamente a estirado biaxial para obtener un artículo multicapa moldeado por inyección y estirado. El estirado biaxial puede llevarse a cabo utilizando una máquina de moldeo por soplado convencional. Por ejemplo, utilizando una máquina de moldeo por soplado y estirado biaxial, el artículo moldeado por inyección calentado durante un periodo de aproximadamente 15 s a aproximadamente 55 min utilizando un calentador de

infrarrojos remoto, etc., se moldea por soplado utilizando una barra de estirado a una presión de 0,5 a 3,5 MPa para obtener el artículo multicapa moldeado por inyección y estirado.

[0035] Los artículos multicapa moldeados por inyección de la presente invención también pueden producirse a partir de un material reciclado obtenido mediante el refundido de las rebabas y moldeos defectuosos. En este caso, desde el punto de vista de una buena resistencia del artículo multicapa moldeado por inyección resultante, el material reciclado se puede usar adecuadamente para capas dispuestas en el exterior de la capa de composición de resina de la barrera.

Mientras tanto, las capas de resina respectivas pueden contener también diversas sustancias tales como lubricantes, agentes de liberación, antioxidantes, estabilizadores de procesamiento, estabilizadores térmicos, absorbedores ultravioleta, filosilicatos, agentes nucleantes y sales orgánicas e inorgánicas y complejos de metales tales como Co, Mn y Zn, a menos que la adición de los mismos tenga efectos adversos sobre los efectos pretendidos de la presente invención.

[0036] Los artículos multicapa moldeados por inyección obtenidos, así pues, de acuerdo con la presente invención, tienen excelentes propiedades de barrera para gas y se utilizados adecuadamente como envases para almacenar y conservar diversos productos en su interior. Los ejemplos de los productos almacenados o conservados en estos artículos moldeados incluyen bebidas líquidas, tales como bebidas carbonatadas, zumo, agua, leche, sake, whisky, shochu, café, té, bebidas gelatinosas y bebidas tonificantes, condimentos tales como condimentos líquidos, salsas, salsa de soja, aliño, sopa líquida, mayonesa, miso y especias picadas, alimentos pastosos tales como mermelada, nata y pasta de chocolate, alimentos líquidos, típicamente alimentos líquidos procesados tales como sopa líquida, alimentos cocinados, encurtidos y guisos, fideos crudos o cocinados tales como fideos de trigo sarraceno, fideos de trigo y fideos chinos, arroz sin cocinar o hervido tal como arroz pulido, arroz acondicionado al agua, arroz libre de lavado, productos procesados de arroz, tales como arroz hervido mezclado con pescado y verduras, arroz hervido con judías rojas y gachas de arroz, alimentos con alto contenido de agua, tales como condimentos tales como sopa en polvo y caldo en polvo, y alimentos con bajo contenido de agua tales como verduras deshidratadas típicamente, granos de café, café en polvo, té tostado, dulces hechos con cereales, así como productos químicos sólidos y en solución tales como productos químicos agrícolas e insecticidas, fármacos líquidos o en pasta, jabones de belleza, cremas cosméticas, lociones hidratantes, productos de peluquería, tintes para el pelo, champú, jabón y detergente.

Ejemplos

[0037] La presente invención se describirá en mayor detalle a continuación, haciendo referencia a los ejemplos que siguen, etc. En los siguientes ejemplos, etc., diversas propiedades de las resinas de poliamida (A) y los artículos moldeados por inyección se midieron y evaluaron mediante los siguientes métodos.

(1) Viscosidad relativa de la resina de poliamida (A)

[0038] Un gramo de resina de poliamida (A) se pesó con precisión y disolvió en 100 ml de ácido sulfúrico al 96% en masa a una temperatura de 20 a 30 °C mientras se agitaba. Después de disolver completamente la resina de poliamida, se tomó rápidamente una muestra de 5 cc de la solución de poliamida resultante y se colocó en un viscosímetro Canon Fenske. Después de haber llenado el viscosímetro con la solución de poliamida se permite que permanezca a una temperatura constante de 25 °C durante 10 min. Se midió el tiempo de goteo (t) de la solución. También se midió el tiempo de goteo (t₀) del ácido sulfúrico al 96% en masa de forma independiente. La viscosidad relativa de la resina de poliamida (A) se calculó a partir de los tiempos de goteo t y t₀ medidos de este modo, de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\text{Viscosidad Relativa} = (t)/(t_0)$$

(2) Capacidad de extrusión de la composición de resina de barrera

[0039] Los respectivos micro-gránulos de resina de la composición de resina de barrera se mezclaron en seco, se cargaron en una extrusora de doble tornillo equipada con un tornillo de tipo amasado fuerte que tiene una sección de retención con elementos amasadores inversos, y después se amasaron y extruyeron desde la misma en condiciones que incluyen una temperatura de 260 °C y producción de extrusión de 10 kg/h y una velocidad de rotación de 100 rpm para evaluar la estabilidad de extrusión de la composición de resina, de acuerdo a los siguientes indicadores.

- a: Extruido con estabilidad;
- b: Ligeramente inestable y
- c: Inestable.

(3) Capacidad de moldeo del artículo multicapa moldeado por inyección

[0040] Una parte del cuerpo de un envase multicapa moldeado por inyección se cortó para evaluar la uniformidad del

grosor de una capa de la composición de resina de barrera de acuerdo a los siguientes indicadores.

- a: Grosor uniforme
- b: Ligeras irregularidades en el grosor; y
- 5 c: Irregularidades considerables en el grosor.

(4) Resistencia a la exfoliación

<Artículo multicapa moldeado por inyección>

10

[0041] Una parte del cuerpo de un envase multicapa moldeado por inyección se cortó en un pedazo en forma de loncha anular, y la capa de la composición de resina de barrera en el pedazo en forma de loncha se separó de la capa exterior para evaluar una condición de exfoliación de la misma de acuerdo a los siguientes indicadores.

- 15 a: Gran resistencia a la exfoliación tras el desprendimiento;
- b: Ligeras resistencia a la exfoliación tras el desprendimiento;
- c: Sin Resistencia a la exfoliación tras el desprendimiento.

<Artículo multicapa moldeado por inyección y estirado >

20

[0042] El artículo multicapa moldeado por inyección y estirado se colapsó en su parte del cuerpo tres veces para observar una condición de exfoliación entre la capa de la composición de resina de barrera y la capa externa a simple vista y evaluar la condición de exfoliación de acuerdo a los siguientes indicadores.

- 25 a: Sin exfoliación;
- b: Ligeras exfoliación y
- c: Exfoliación considerable.

(5) Propiedad de barrera para el oxígeno (permeabilidad al oxígeno)

30

[0043] La permeabilidad al oxígeno del envase moldeado por inyección se midió a 23 °C en una atmósfera en la que la humedad relativa dentro del envase era de 60 % y la humedad relativa fuera del envase era 50 % de acuerdo con ASTM D3985. La medición se llevó a cabo utilizando el "OX-TRAN 10/50A" de Modern Controls Corp.

35 (6) Resistencia al calor del artículo multicapa moldeado por inyección

[0044] El envase multicapa moldeado por inyección se llenó con 20 ml de agua o el envase multicapa moldeado por inyección y estirado se llenó con 500 ml de agua. Una vez tapado, el envase se colocó en un autoclave disponible de Tommy Industry, Co., Ltd., y se sometió a tratamiento en retorta a 90 °C durante 30 min. Después se observó el envase a simple vista para evaluar el grado de deformación del envase de acuerdo a los siguientes indicadores.

- a: Sin deformación;
- b: Ligeras deformación; y
- 45 c: Deformación considerable.

Proceso de producción (Producción del envase multicapa moldeado por inyección)

[0045] Utilizando una máquina de moldeo por inyección "Model M200" (tipo de cuádruple carrera) fabricada por Meiki Seisakusho Co., Ltd., se produjo un artículo moldeado por inyección de tres capas como una preforma, que tenía una longitud total de 95 mm, un diámetro exterior de 25 mm y un grosor de pared de 3,0 mm.

(Condiciones de moldeo para la producción del artículo moldeado por inyección de tres capas)

55 **[0046]**

- Temperatura de cilindro de inyección en la parte exterior: 240 °C
- Temperatura del cilindro de inyección en la parte central: 260 °C
- Temperatura de la resina en la trayectoria de flujo dentro del molde: 260 °C
- 60 Temperatura del agua de refrigeración del molde: 15 °C
- Proporción de composición de resina de barrera en el artículo multicapa moldeado por inyección: 10 % en masa

Ejemplo de producción 1 (Producción de resina de poliamida: A4)

[0047] Un recipiente de reacción de 50 l encamisado, equipado con un agitador, un condensador parcial, un enfriador, un tanque de goteo y un tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 14,2 kg (97,1 mol) de ácido adípico y 1,0 kg (6,2 mol) de ácido isoftálico que previamente se habían pesado con precisión y, después, el interior del recipiente de reacción se purgó por completo y se reemplazó con nitrógeno. Mientras fluía una pequeña cantidad adicional de nitrógeno a través del recipiente de reacción, los contenidos del mismo se fundieron uniformemente a 160 °C formando una suspensión uniforme del ácido adípico y ácido isoftálico fundidos. Entonces 14,0 kg (102,6 mol) de m-xililendiamina se añadieron gota a gota de forma continua en la suspensión durante sobre 1 h mientras se agitaba. Durante la adición por goteo la temperatura interior del recipiente de reacción se elevó de forma continua a 247 °C. El agua destilada durante la adición por goteo de m-xililendiamina se descargó del sistema de reacción a través del condensador parcial y el enfriador. Después de la adición por goteo completa de m-xililendiamina, la temperatura interior del recipiente de reacción se elevó a 260 °C, a los que la reacción continuó durante 1 h. El polímero resultante se extrajo en forma de hebras del recipiente de reacción, a través de una boquilla ajustada a una porción inferior del mismo, se enfrió con agua y después se cortó en micro-gránulos.

A continuación, un calentador de tipo de tambor giratorio fabricado de acero inoxidable se cargó con los micro-gránulos así obtenidos, y se puso a funcionar a una velocidad de giro de 10 rpm. Después, el interior del recipiente de reacción se purgó completamente y se reemplazó con nitrógeno y mientras fluía una pequeña cantidad adicional de nitrógeno a través del recipiente de reacción, la temperatura interna del sistema de reacción se elevó desde la temperatura ambiente hasta 150 °C. Cuando la temperatura interna del sistema de reacción alcanzó los 150 °C, la presión del sistema de reacción se redujo a 1 torr o menor, y la temperatura interna del sistema de reacción alcanzó 210 °C en 110 minutos. A partir del momento en que la temperatura interna del sistema de reacción alcanzó 210 °C, la reacción continuó a la misma temperatura durante 180 min. Después de completarse la reacción, cesó la reducción de la presión y la temperatura interna del sistema de reacción descendió bajo un flujo de gas nitrógeno. Al alcanzar los 60 °C, los micro-gránulos se extrajeron del calentador, obteniendo de ese modo una resina de poliamida: A4. Como resultado, se confirmó que la resina de poliamida así obtenida: A4 tenía una viscosidad relativa de 2,7 y un punto de fusión de 232 °C.

Ejemplos 1 a 5 y ejemplos comparativos 1 a 4

[0048] Utilizando los materiales mostrados en la Tabla 1, un envase multicapa moldeado (preforma), que tiene una estructura de tres capas, se produjo mediante el Proceso de Producción anterior para evaluar la capacidad de extrusión, la capacidad de moldeo, la resistencia a la exfoliación, la propiedad de barrera para el oxígeno y la resistencia al calor del mismo. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Mientras tanto, el envase multicapa moldeado obtenido en el Ejemplo Comparativo 2, experimentó con facilidad exfoliación entre la capa de composición de resina de barrera (capa intermedia) y las capas adyacentes, y así pues, no fue sometido a evaluación de la propiedad de barrera para el oxígeno y resistencia al calor del mismo.

[0049]

40

TABLA 1-1

	Ejemplos				
	1	2	3	4	5
Estructura de artículo multicapa moldeado por inyección (3 capas) (% en masa)					
Capa interna y capa externa (poliolefina)					
C1 (NOVATEC PP-MG03E)	100	100	100	100	100
Capa intermedia (composición de resina de barrera)					
(Resina de poliamida)					
A1 (MX NYLON S6121)	70	70			
A4 (Ejemplo de Producción 1)			70	70	60
(Poliolefina modificada)					
B2 (MODIC AP-P565)	20	10	20	20	20
(Poliolefina)					
C1 (NOVATEC PP-MG03E)					
(resina de poliamida libre del grupo m-xilileno)					
D1 (UBE NYLON-1030B)	10	20	10		20
D2 (UBE NYLON-1024B)				10	
Evaluación del artículo multicapa moldeado por inyección (3 capas)					
(2) Capacidad de extrusión	b	b	b	a	b
(3) Capacidad de moldeo	a	a	a	a	a
(4) Resistencia a la exfoliación	a	b	a	a	A
(5) Propiedad de barrera para el oxígeno: permeabilidad al oxígeno (cc/frasco·día·0,21 atm)	0,004	0,007	0,009	0,010	0,011
(6) Resistencia al calor	a	a	a	a	a

TABLA 1-2

	Ejemplos Comparativos			
	1	2	3	4
Estructura de artículo multicapa moldeado por inyección (3 capas) (% en masa)				
Capa interna y capa externa (poliolefina)				
C1 (NOVATEC PP-MG03E)	100	100	100	100
Capa intermedia (composición de resina de barrera)				
(Resina de poliamida)				
A1 (MX NYLON S6121)	80	100		
A4 (Ejemplo de producción 1)				20
(Poliolefina modificada)				
B2 (MODIC AP-P565)	20			20
(Poliolefina)				
C1 (NOVATEC PP-MG03E)			100	
(resina de poliamida libre del grupo m-xilileno)				
D1 (UBE NYLON-1030B)				
D2 (UBE NYLON-1024B)				60
Evaluación del artículo multicapa moldeado por inyección (3 capas)				
(2) Capacidad de extrusión	c	a	a	a
(3) Capacidad de moldeo	c	a	a	b
(4) Resistencia a la exfoliación	a	c	a	a
(5) Propiedad de barrera para el oxígeno: permeabilidad al oxígeno (cc/frasco-día-0,21 atm)	0,014	-	0,052	0,020
(6) Resistencia al calor	a	-	a	a

[0050] Mientras tanto, los significados de los símbolos que aparecen en la Tabla 1 son como siguen.

5 (Resina de poliamida)

[0051]

10 A1: Poliamida MXD6 que tiene una viscosidad relativa de 3,8 ("MX NYLON 86121" disponible en Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.; resina de poliamida producida a partir de m-xililendiamina y ácido adípico)
A4: Resina de poliamida obtenida en el Ejemplo de Producción 1

(Poliolefina modificada)

15 **[0052]**

B2: "MODIC AP-P565" (disponible en Mitsubishi Chemical Corp.; MFR = 5,7; densidad = 0,89)

(Poliolefina)

20

[0053]

C1: "NOVATEC MG03E" (polipropileno disponible en Nippon Polypro Co., Ltd.; polímero aleatorio; MFR = 30)

25 (Poliamida libre del grupo m-xilileno)

[0054]

30 D1: "UBE NYLON-1030B" (nylon-6 disponible en Ube Kosan Co., Ltd.; viscosidad relativa = 4,1)
D2: "UBE NYLON-1024B" (nylon-6 disponible en Ube Kosan Co., Ltd.; viscosidad relativa = 3,5)

Aplicabilidad industrial

35 **[0055]** Los artículos multicapa moldeados por inyección de la presente invención tienen una excelente propiedad de barrera, resistencia a la exfoliación, resistencia al calor y aspecto; en particular, están exentos de sufrir exfoliación entre una capa de resina de barrera y las capas adyacentes, incluso cuando están expuestos a fuertes impactos o caídas durante su transporte, tienen la capacidad de evitar la aparición de exfoliación, incluso aunque no se les haya dado una forma con menos partes irregulares y con dobleces y, así pues, muestran una gran libertad de diseño.

40 Así pues, los artículos multicapa moldeados por inyección se utilizan adecuadamente como envases para alimentos líquidos tales como bebidas y sopas, o para alimentos y medicamentos que puedan estar sometidos a tratamiento en retorta, etc.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo moldeado por inyección con una estructura multicapa que comprende al menos una capa de composición de resina de barrera que contiene una resina de poliamida (A) que comprende una unidad constitutiva de diamina de la que el 70% en moles o mayor se deriva de m-xililendiamina y una unidad constitutiva de ácido dicarboxílico de la que el 70% en moles o mayor se deriva de un ácido dicarboxílico que contiene un ácido dicarboxílico alifático α,ω -lineal C₄ a C₂₀ y ácido isoftálico en una proporción molar de 30:70 a 100:0, una poliolefina modificada (B) y un poliamida (D) libre del grupo m-xilileno; **caracterizado por el hecho de que** la composición de resina de barrera comprende de 50 a 90% en masa de la resina de poliamida (A), de 2 a 45% en masa de poliolefina modificada (B) y de 2 a 45 % en masa de poliamida (D) libre del grupo m-xilileno.
2. El artículo moldeado por inyección de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la poliamida (A) tiene una viscosidad relativa de 2,5 o mayor, medida a 25 °C en ácido sulfúrico concentrado al 96% en masa como disolvente con una concentración de 1 g/100 ml.
3. El artículo moldeado por inyección de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la poliolefina modificada (B) se obtiene modificando mediante injerto una poliolefina con un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido del mismo.
4. El artículo moldeado por inyección de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la poliamida (D) libre del grupo m-xilileno es una poliamida alifática seleccionada del grupo que consiste en nylon-6, nylon-66 y nylon-666.
5. El artículo moldeado por inyección de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la poliamida (D) libre del grupo m-xilileno es una poliamida alifática que tiene una viscosidad relativa de menos de 5, medida a 25°C en ácido sulfúrico concentrado al 96% en masa como disolvente con una concentración de 1 g/100ml.
6. El artículo moldeado por inyección de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el artículo tiene una estructura multicapa en la que la capa de la composición de resina de barrera queda intercalada entre las capas de resina termoplástica (F) cada una fabricada de una poliolefina.
7. El artículo moldeado por inyección de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el artículo tiene la forma de un artículo multicapa moldeado por inyección y estirado obtenido sometiendo un artículo multicapa moldeado por inyección a moldeo por soplado y estirado biaxial.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante únicamente es para comodidad del lector. Dicha lista no forma
5 parte del documento de patente europea. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- 10 • JP 2004292037 A [0004]
- JP 2005008664 A [0004]
- JP 2006131275 A [0004]
- JP 2004352985 A [0004]
- EP 1475403 A1 [0005]
- 15 • JP JP6252030 A [0006]
- JP 2003291937 A [0006]
- JP 63078705 A [0007]
- EP 0393409 A1 [0008]