

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 586**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

B65D 65/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2007 E 07850091 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 2093053**

54 Título: **Recipiente multicapa**

30 Prioridad:

11.12.2006 JP 2006333358

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

20.05.2013

73 Titular/es:

**TOYO SEIKAN KAISHA, LTD. (100.0%)
18-1, Higashi-Gotanda 2-chome, Shinagawa-ku
Tokyo 141-8640 , JP**

72 Inventor/es:

**ISHIHARA, TAKAYUKI;
KIKUCHI, ATSUSHI;
GOTOU, HIROAKI;
TANAKA, SHINJI y
MATSUMOTO, KENGO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 403 586 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

Recipiente multicapa.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un recipiente multicapa que tiene una capa intermedia que consiste en una composición de resina de barrera absorbente de oxígeno que es excelente en cuanto a facilidad de elaboración por moldeo.

Antecedentes de la técnica

10 Se utiliza una resina de barrera para oxígeno tal como un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) como resina que es estratificada sobre una capa de una resina termoplástica tal como una poliolefina para formar un recipiente multicapa (consúltese el documento de patente 1).

Al moldear una lámina multicapa que emplea la resina de barrera para oxígeno tal como el copolímero de etileno y alcohol vinílico como capa intermedia, se elige un conformado en fase sólida con miras a mejorar la transparencia y las propiedades mecánicas. Sin embargo, dicho conformado en fase sólida presenta problemas tales como roturas y espesor irregular de la capa de resina de barrera para oxígeno.

15 Documento de patente 1: Publicación de solicitud de patente japonesa nº 2005-187808.

El documento EP1464482 describe materiales multicapa que comprenden una capa de barrera para gas emparedada entre capas de poliolefina, conformados mediante moldeo en fase sólida.

Descripción de la invención

20 Un objeto de la presente invención es proporcionar un recipiente multicapa que incluya una capa intermedia consistente en una composición de resina de barrera absorbente de oxígeno que sea excelente en cuanto a facilidad de elaboración por moldeo en estado sólido.

25 La presente invención proporciona un recipiente multicapa que comprende: una capa interna que incluye una resina olefínica; una capa externa que incluye una resina olefínica; y una capa intermedia dispuesta entre la capa interna y la capa externa y que consiste en una composición de resina de barrera absorbente de oxígeno, en donde la composición de resina de barrera absorbente de oxígeno incluye una resina obtenida mezclando, con la resina de base, un polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados y un catalizador de oxidación, en donde una temperatura pico de cristalización por enfriamiento de la composición de resina de barrera absorbente de oxígeno es menor que la de una resina de base (una resina de barrera para oxígeno) de la composición de resina de barrera absorbente de oxígeno, el recipiente multicapa es conformado en fase sólida en un intervalo de temperaturas (T) que es inferior en 1 a 15°C a una temperatura de inicio de cristalización por enfriamiento (Tc2) de la resina de base, y un análisis térmico de una parte de cuerpo del recipiente muestra que una cantidad de calor liberada durante cristalización isotérmica tras una elevación de temperatura de 30°C hasta 130°C a razón de 100°C/minuto es inferior a 0,5 J/g.

30

35 El recipiente multicapa de la presente invención hace posible obtener un recipiente multicapa que incluye una capa intermedia consistente en una composición de resina de barrera absorbente de oxígeno, que es excelente en cuanto a facilidad de elaboración por moldeo en estado sólido.

Mejores maneras de realizar la invención

40 Un recipiente multicapa de la presente invención incluye una capa interna que incluye una resina olefínica, una capa externa que incluye una resina olefínica y una capa intermedia consistente en una composición de resina de barrera absorbente de oxígeno según la reivindicación 1.

45 Los ejemplos de las resinas olefínicas incluyen: polietilenos (PE) tales como polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), y polietileno lineal de muy baja densidad (LULDPE); polipropileno (PP); un copolímero de etileno y propileno; polibuteno-1; un copolímero de etileno y buteno-1; un copolímero de propileno y buteno-1; un copolímero de etileno, propileno y buteno-1, un copolímero de etileno y acetato de vinilo; un copolímero olefínico reticulado con iones (ionómero); y un material mezcla de los mismos.

Los ejemplos de la resina de barrera para gas incluyen un copolímero de etileno y alcohol vinílico, una resina de poliamida, y una resina de poliéster. Estas resinas se pueden utilizar solas o en combinación de dos o más.

50 En la presente invención, el copolímero de etileno y alcohol vinílico se utiliza deseablemente como una resina que es particularmente excelente en cuanto a propiedades de barrera para oxígeno y para componentes de sabor. Como copolímero de etileno y alcohol vinílico se puede utilizar cualquier copolímero de etileno y alcohol vinílico públicamente conocido. Por ejemplo, se puede utilizar un copolímero saponificado obtenido por saponificación de un

copolímero de etileno y acetato de vinilo que tenga un contenido de etileno de 20 a 60% en moles, en particular de 25 a 50% en moles, de modo que el grado de saponificación puede ascender a 96% en moles o más, en particular a 99% en moles o más.

5 Este copolímero saponificado de etileno y alcohol vinílico debe tener un peso molecular suficiente para permitir que el copolímero saponificado sea conformado en una película. Por lo general, el copolímero saponificado de etileno y alcohol vinílico tiene una viscosidad de deseablemente 0,01 dL/g o más, de manera particularmente deseable 0,05 dL/g o más, siendo determinada la viscosidad en una mezcla de disolventes con una proporción 85:15 en peso de fenol respecto a agua, a 30°C.

10 Los ejemplos de la resina de poliamida incluyen: (a) una poliamida alifática, alicíclica o semiaromática derivada de un componente de ácido dicarboxílico y un componente de diamina; (b) una poliamida derivada de un ácido aminocarboxílico o una lactama de un ácido aminocarboxílico; una copoliamida de la misma; y un material mezcla de las mismas.

15 Los ejemplos del componente de ácido dicarboxílico incluyen: un ácido dicarboxílico alifático que tenga de 4 a 15 átomos de carbono, tal como ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido undecanodicarboxílico o ácido dodecanodicarboxílico; y un ácido dicarboxílico aromático tal como ácido tereftálico o ácido isoftálico.

20 Por otra parte, los ejemplos del componente de diamina incluyen: una alquilendiamina lineal o de cadena ramificada que tiene de 4 a 25 átomos de carbono, en particular de 6 a 18 átomos de carbono, tal como 1,6-diaminohexano, 1,8-diaminooctano, 1,10-diaminododecano ó 1,12-diaminododecano; una diamina alicíclica tal como un bis(aminometil)ciclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano ó 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, o en particular bis(4-aminociclohexil)metano, 1,3-bis(aminociclohexil)metano ó 1,3-bis(aminometil)ciclohexano; y una diamina aromático-alifática tal como m-xililendiamina y/o p-xililendiamina.

25 Los ejemplos del componente de ácido aminocarboxílico incluyen: un ácido aminocarboxílico alifático tal como ácido ω -aminocaproico, ácido ω -aminooctanoico, ácido ω -aminoundecanoico o ácido ω -aminododecanoico, y un ácido aminocarboxílico aromático-alifático tal como ácido para-aminometilbenzoico o ácido para-aminofenilacético.

30 De estas poliamidas, son preferibles poliamidas que contienen grupos xilileno, y ejemplos específicos de las mismas incluyen: un homopolímero tal como poli-meta-xililenadipamida, poli-meta-xililensebacamida, poli-meta-xililensuberamida, poli-para-xililimpimelamida o poli-meta-xililenzelamida; un copolímero tal como un copolímero de meta-xililen- y para-xililenadipamida, un copolímero de meta-xililen- y para-xililimpimelamida, un copolímero de meta-xililen- y para-xililensebacamida o un copolímero de meta-xililen- y para-xililenzelamida; un copolímero obtenido por copolimerización de componentes de estos homopolímeros o estos copolímeros con una diamina alifática tal como hexametildiamina; una diamina alicíclica tal como piperazina; una diamina aromática tal como para-bis(2-aminoetil)benceno, un ácido dicarboxílico aromático tal como ácido tereftálico, una lactama tal como ϵ -caprolactama, un ácido ω -aminocarboxílico tal como ácido 7-aminoheptanoico, un ácido aminocarboxílico aromático tal como ácido para-aminometil benzoico; o similares. En particular, se puede utilizar convenientemente una poliamida obtenida a partir de un componente de diamina que contiene principalmente m-xililendiamina y/o p-xililendiamina y un ácido dicarboxílico alifático y/o un ácido dicarboxílico aromático.

Estas poliamidas que contienen grupos xilileno son superiores en propiedades de barrera para gas a otras resinas de poliamida, y por lo tanto preferibles para conseguir el objeto de la presente invención.

40 En cuanto a la poliamida de la presente invención, es preferible, con miras a la supresión de la degradación oxidativa de la resina de poliamida, una resina de poliamida que tenga una concentración de grupos amino terminales de 40 eq/106 g o superior, en particular que tenga una concentración de grupos amino terminales superior a 50 eq/106 g.

45 La degradación oxidativa, es decir, la absorción de oxígeno, de una resina de poliamida, y la concentración de grupos amino terminales de la resina de poliamida tienen estrecha relación entre sí. Específicamente, cuando la concentración de grupos amino terminales de una resina de poliamida se encuentra dentro del intervalo anteriormente descrito, que es relativamente alto, la velocidad de absorción de oxígeno se reduce a un valor de casi cero o cercano a cero. Por el contrario, si la concentración de grupos amino terminales de una resina de poliamida cae por debajo del intervalo antes descrito, la tasa de absorción de oxígeno de la resina de poliamida tiende a aumentar.

50 Estas poliamidas también deben tener pesos moleculares suficientes para permitir que las poliamidas sean conformadas para dar películas, y la viscosidad relativa (η_{rel}) de las mismas, determinada a una concentración de 1.0 g/dl en ácido sulfúrico y a una temperatura de 30°C es deseablemente 1,1 o superior, de manera particularmente deseable 1,5 o superior.

55 Los ejemplos de la resina de poliéster incluyen un denominado poliéster de barrera para gas, que es un poliéster termoplástico derivado de un ácido dicarboxílico aromático tal como ácido tereftálico y ácido isoftálico y un diol tal

como etilenglicol. El poliéster de barrera para gas contiene, en su cadena polímera, un componente de ácido tereftálico (T) y un componente de ácido isoftálico (I) en una relación molar de:

T:I = de 95:5 a 5:95,

en particular, de 75:25 a 25:75, y

5 un componente de etilenglicol (E) y un componente de bis(2-hidroxiatoxi)benceno (BHEB) en una relación molar de:

E:HHEB = de 99,999:0,001 a 2,0:98,0,

en particular, de 99,95:0,05 a 40:60.

Como BHEB es preferible 1,3-bis(2-hidroxiatoxi)benceno.

10 Este poliéster debe tener un peso molecular al menos suficiente para permitir que el poliéster sea conformado en una película, y en general el poliéster tiene una viscosidad intrínseca $[\eta]$ deseablemente de 0,3 a 2,8 dl/g, de manera particularmente deseable de 0,4 a 1,8 dl/g, siendo determinada la viscosidad intrínseca en una mezcla de disolventes con una proporción en peso de 60:40 de fenol a tetracloroetano, a una temperatura de 30°C.

15 También se puede utilizar una resina de poliéster compuesta principalmente de poli(ácido glicólico), o bien una resina de poliéster obtenida por mezcla de esta resina de poliéster con una resina de poliéster derivada del ácido dicarboxílico aromático antes descrito y el diol antes descrito.

La composición de resina de barrera absorbente de oxígeno incluye un polímero oxidable tal como se define en la reivindicación 1. Aquí, el polímero oxidable representa un polímero que presenta una función de absorción de oxígeno cuando es oxidado.

20 El polímero oxidable tiene enlaces etilénicos insaturados, y el polímero oxidable se obtiene, por ejemplo, al utilizar un polieno como monómero. Los ejemplos adecuados del polieno incluyen dienos conjugados tales como butadieno e isopreno. Se puede utilizar como polímero oxidable un homopolímero de un polieno; o bien un copolímero al azar o de bloques de una combinación de dos tipos o más de los polienos antes descritos o de una combinación del polieno antes descrito con un monómero distinto del polieno, o similar. Entre los polímeros derivados de polienos son adecuados el polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, caucho de nitrilo-butadieno, caucho de estireno-butadieno, 25 caucho de cloropreno, caucho de etileno-propileno-dieno y similares, aunque, por supuesto, el polímero oxidable no está limitado a éstos.

Además, el polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados tiene preferiblemente un grupo funcional. Los ejemplos del grupo funcional incluyen un grupo ácido carboxílico, un grupo anhídrido carboxílico, un grupo éster de ácido carboxílico, un grupo amida de ácido carboxílico, un grupo epoxi, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo carbonilo y similares. Desde el punto de vista de la compatibilidad y similares son particularmente preferibles el grupo ácido carboxílico y el grupo anhídrido carboxílico. Estos grupos funcionales pueden estar situados en una 30 cadena lateral de la resina o un extremo de la resina.

Los ejemplos de monómeros utilizados para introducir estos grupos funcionales incluyen monómeros insaturados etilénicos que tienen cada uno el correspondiente grupo funcional de los antes descritos.

35 Como monómero utilizado para introducir un grupo ácido carboxílico o un grupo anhídrido carboxílico en un polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados, se utiliza deseablemente un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo, y ejemplos específicos de éstos incluyen: un ácido carboxílico α,β -insaturado tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico o ácido tetrahidroftálico; un ácido carboxílico insaturado tal como ácido biciclo[2,2,1]hept-2-en-5,6-dicarboxílico; un anhídrido de ácido 40 carboxílico α,β -insaturado tal como anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico o anhídrido tetrahidroftálico; y un anhídrido de ácido carboxílico insaturado tal como anhídrido de ácido biciclo[2,2,1]hept-2-en-5,6-dicarboxílico.

La modificación con ácido del polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados se lleva a cabo utilizando el polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados como polímero de base, y mediante copolimerización por 45 injerto de un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo al polímero de base mediante el uso de un medio en sí conocido. Como alternativa, la modificación con ácido del polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados puede producirse mediante copolimerización al azar del polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados antes mencionado y un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo.

50 Un polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados y que tiene un grupo ácido carboxílico o un grupo anhídrido carboxílico particularmente adecuado desde el punto de vista de la dispersabilidad hacia la resina de barrera para oxígeno es preferiblemente una resina líquida que contenga un ácido carboxílico o un derivado del mismo en una cantidad que proporcione un índice de acidez de 5 mg de KOH/g o superior.

Cuando el contenido del ácido carboxílico insaturado o derivado del mismo está dentro del intervalo antes descrito, el polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados está favorablemente dispersado en la resina de barrera para oxígeno, y la absorción de oxígeno también se realiza sin problemas.

5 Cuando el polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados se mezcla en la resina de barrera para oxígeno, 1 g del polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados es preferiblemente capaz de absorber 2×10^{-3} moles o más, particularmente 4×10^{-3} moles o más de oxígeno en presencia de un catalizador de metal de transición a una temperatura normal. En otras palabras, cuando la capacidad absorbente de oxígeno tiene el valor antes descrito o superior, no es necesario mezclar una gran cantidad del polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados en la resina de barrera para oxígeno para hacer que se manifiesten propiedades favorables de barrera para oxígeno. Por consiguiente, esto da como resultado que no haya reducción en la facilidad de elaboración y en la moldeabilidad de la composición de resina en la cual se ha mezclado el polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados.

15 El enlace doble carbono-carbono en el polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados utilizado en la presente invención no está particularmente limitado. El enlace doble carbono-carbono puede estar ubicado en la cadena principal en forma de un grupo vinileno, o bien puede estar localizado en una cadena lateral en forma de un grupo vinilo. En resumen, sólo hace falta que el enlace doble carbono-carbono sea oxidable.

20 El polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados está contenido preferiblemente en el intervalo de 1 a 30% en peso, en particular de 3 a 20% en peso, con respecto a la composición de resina de barrera absorbente de oxígeno. Cuando la cantidad mezclada del polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados está dentro del intervalo antes descrito, la capa absorbente de oxígeno resultante tiene una capacidad de absorción de oxígeno suficiente, y se puede mantener la moldeabilidad de la composición de resina.

La composición de resina de barrera absorbente de oxígeno incluye un catalizador de oxidación.

25 Los ejemplos preferidos de catalizador de oxidación incluyen catalizadores de metal de transición que contienen un componente de metal del grupo VIII de la tabla periódica, tal como hierro, cobalto y níquel. Además, otros ejemplos incluyen catalizadores de metales de transición que contienen: un componente de metal del grupo I tal como cobre y plata; un componente de metal del grupo IV tal como estaño, titanio y circonio; y un componente de metal del grupo V tal como vanadio, un componente de metal del grupo VI tal como cromo, y un componente de metal del grupo VII tal como manganeso. De estos componentes de metal, el componente de cobalto tiene una elevada tasa de absorción de oxígeno, y por tanto es particularmente adecuado para conseguir el objeto de la presente invención.

30 El catalizador de metal de transición se utiliza generalmente en forma de una sal de ácido inorgánico de baja valencia, una sal de ácido orgánico de baja valencia o una sal compleja, de baja valencia, del metal de transición antes descrito.

35 Los ejemplos de la sal de ácido inorgánico incluyen: haluros tales como un cloruro; sales de oxiácidos de azufre tales como un sulfato; sales de oxiácidos de nitrógeno tales como un nitrato; sales de oxiácidos de fósforo tales como un fosfato; un silicato; y similares.

40 Por otra parte, los ejemplos de la sal de ácido orgánico incluyen un carboxilato, un sulfonato y un fosfonato. Un carboxilato es adecuado para conseguir el objeto de la presente invención, y ejemplos específicos del mismo incluyen sales de metal de transición del ácido acético, ácido propiónico, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido isobutanoico, ácido pentanoico, ácido isopentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido isoheptanoico, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, ácido decanoico, ácido neodecanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido aráquico, ácido lindérico, ácido tsuzuico, ácido petroselínico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquidónico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido sulfámico, ácido nafténico y similares.

45 Por otra parte, como complejo del metal de transición se emplea un complejo con β -dicetona o éster de β -cetoácido, y los ejemplos de la β -dicetona y el éster de β -cetoácido utilizables en la presente memoria incluyen acetil acetona, acetoacetato de etilo, 1,3-ciclohexadiona, metilen-bis-1,3-ciclohexadiona, 2-bencil-1,3-ciclohexadiona, acetil-tetralona, palmitoil-tetralona, estearoil-tetralona, benzoil-tetralona, 2-acetilciclohexanona, 2-benzoilciclohexanona, 2-acetil-1,3-ciclohexanodiona, benzoil-p-clorobenzoilmetano, bis(4-metilbenzoil)metano, bis(2-hidroxibenzoil)metano, benzoilacetona, tribenzoilmetano, diacetilbenzoilmetano, estearoilbenzoilmetano, palmitoilbenzoilmetano, lauroilbenzoilmetano, dibenzoilmetano, bis(4-clorobenzoil)metano, bis(metilen-3,4-dioxibenzoil)metano, benzoil-acetilfenilmetano, estearoil(4-metoxibenzoil)metano, butanoilacetona, diestearoilmetano, acetilacetona, estearoil-acetona, bis(ciclohexanoil)metano, dipivaloilmetano y similares.

55 Los expertos en la técnica pueden ajustar fácilmente el contenido del polímero oxidable antes mencionado que tiene enlaces etilénicos insaturados para hacer que la temperatura pico de cristalización por enfriamiento antes descrita sea más baja que la de la resina de base. Generalmente, el contenido se sitúa en 1 a 30% en peso, preferiblemente de 3 a 20% en peso, con respecto al peso total de la composición de resina de barrera absorbente de oxígeno.

Los expertos en la técnica también pueden ajustar fácilmente el contenido del catalizador de oxidación para hacer que la temperatura pico de cristalización por enfriamiento antes descrita sea más baja que la de la resina base. Generalmente, el contenido se sitúa en 100 a 1000 ppm, preferiblemente 200 a 500 ppm, en términos de la cantidad de metal, con relación al peso total de la composición de resina de barrera absorbente de oxígeno.

- 5 La composición de resina de barrera absorbente de oxígeno puede ser un material mezcla de la resina de barrera para oxígeno y el polímero oxidable. Como alternativa, la composición de resina de barrera absorbente de oxígeno puede estar mezclada con un aditivo tal como un agente de nucleación o compatibilizador, como tercer componente. En particular, con miras a la mejora de las propiedades de absorción de oxígeno, facilidad de elaboración y transparencia, y otras miras, preferiblemente se unen el polímero oxidable o el aditivo a la resina de barrera para oxígeno. Nótese que la unión antes descrita puede ser comprobada mediante resonancia magnética nuclear, un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier o similar.

En el recipiente multicapa de la presente invención, la temperatura pico de cristalización por enfriamiento de la composición de resina de barrera absorbente de oxígeno es menor que la de la resina de base (resina de barrera para oxígeno) de la composición de resina de barrera absorbente de oxígeno.

- 15 Tal condición para la temperatura pico de cristalización por enfriamiento antes descrita hace que sea posible obtener una composición de resina de barrera absorbente de oxígeno que es excelente en cuanto a facilidad de elaboración, al tiempo que se evita o se hace menos frecuente la cristalización de la misma durante el conformado en fase sólida.

- Además, el recipiente multicapa de la presente invención es conformado en fase sólida en un intervalo de temperaturas más bajo en 1 a 15°C que la temperatura de inicio de la cristalización por enfriamiento (Tc2) de la resina de base. Con tal condición de moldeo, se puede ajustar una cantidad de calor liberada, que se describirá más adelante, en un intervalo apropiado, y se puede obtener un recipiente multicapa que tenga la capacidad de absorción de oxígeno y sea excelente en cuanto a propiedades de barrera para oxígeno. El recipiente multicapa de la presente invención es conformado en fase sólida formada en un intervalo de temperaturas (T) que es inferior a Tc2 en 1 a 15°C, más preferiblemente conformado en fase sólida en un intervalo de temperaturas inferior a Tc2 en 3 a 14°C. Además, el recipiente multicapa de la presente invención es tal que un análisis térmico de la parte de cuerpo del recipiente muestra que la cantidad de calor liberada durante cristalización isotérmica después de una elevación de la temperatura de 30°C hasta 130°C a razón de 100°C/minuto es inferior a 0,5 J/g. Cuando la cantidad de calor liberada se sitúa en dicho intervalo, es posible obtener un recipiente multicapa que es excelente en cuanto a aspecto y propiedades mecánicas del recipiente, y que tiene excelentes propiedades de barrera para oxígeno con capacidad de absorción de oxígeno.

- Además, ventajosamente el recipiente multicapa de la presente invención es tal que la medida de difracción de rayos X muestra que una relación I/I_0 de intensidades de una intensidad (I) de un plano (110) con respecto a una línea de base (I_0) es 4 o superior en al menos la parte de cuerpo del recipiente. Cuando la relación I/I_0 de intensidades se encuentra en dicho intervalo, es posible obtener un recipiente multicapa que es aún más excelente en cuanto a transparencia y propiedades mecánicas, y que tiene excelentes propiedades de barrera para oxígeno con capacidad de absorción de oxígeno. La relación I/I_0 de intensidades se sitúa, más preferiblemente, en de 4 a 10.

El recipiente multicapa de la presente invención puede incluir una resina adhesiva interpuesta entre cualesquiera capas de resina adyacentes, si fuera necesario.

- Los ejemplos de tal resina adhesiva incluyen un polímero que incluye un ácido carboxílico, un anhídrido carboxílico o un ácido carboxílico en la cadena principal o en cadenas laterales del mismo a una concentración de 1 a 700 miliequivalentes (meq) por 100 g de resina, preferiblemente de 10 a 500 meq por 100 g de resina.

- Los ejemplos de la resina adhesiva incluyen un copolímero de etileno y ácido acrílico, un copolímero olefínico reticulado iónicamente, polietileno injertado con anhídrido maleico, polipropileno injertado con anhídrido maleico, poliolefina injertada con ácido acrílico, un copolímero de etileno y acetato de vinilo, poliéster copolimerizado, poliamida copolimerizada y similares, y la resina adhesiva puede ser una combinación de dos o más de estas resinas.

Estas resinas adhesivas son útiles para estratificación por coextrusión, estratificación en emparedado o similar. También se puede utilizar una resina adhesiva termoendurecible de tipo isocianato o de tipo epoxi.

- Se puede elegir adecuadamente una estructura de capas en la cual se utilice la composición de resina de barrera absorbente de oxígeno de la presente invención, dependiendo del modo de uso y de la función requerida. En particular, es preferible una estructura que tenga al menos una capa de barrera para oxígeno porque se puede mejorar la vida útil de la capa de absorción de oxígeno.

- En un cuerpo estratificado en el cual se utilice la composición de resina de barrera absorbente de oxígeno de la presente invención, preferiblemente se mezcla un desodorante o un adsorbente para los subproductos de oxidación dentro de la capa de absorción de oxígeno o cualquiera de las otras capas, en particular una capa dentro de la capa de absorción de oxígeno, con el fin de atrapar subproductos generados en la absorción de oxígeno.

5 Los ejemplos del desodorante y el adsorbente incluyen los en sí conocidos. Específicamente, los ejemplos incluyen zeolita de origen natural, zeolita sintética, gel de sílice, carbón activo, carbón activo impregnado, arcilla activada, óxido de aluminio activado, arcilla, tierra de diatomeas, caolín, talco, bentonita, sepiolita, atapulgita, óxido de magnesio, óxido de hierro, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de hierro, silicato de magnesio, silicato de aluminio, hidrotalcita sintética y sílice porosa soportadora de amina. De estos, es preferible la sílice porosa soportadora de amina desde el punto de vista de la reactividad con aldehídos, que son subproductos de oxidación. Una zeolita denominada "con alto contenido en sílice", que tiene una elevada proporción sílice/alúmina, es preferible desde el punto de vista de presentar excelentes propiedades de absorción de diversos subproductos de oxidación y ser transparente.

10 La proporción de sílice/alúmina (relación molar) de la zeolita con alto contenido en sílice se sitúa preferiblemente en 80 o superior, más preferiblemente 90 o superior, y aún más preferiblemente de 100 a 700.

15 En ciertas condiciones de humedad elevada, una zeolita con una baja proporción sílice/alúmina tiene propiedades en las cuales la capacidad de absorción de subproductos de oxidación se encuentra deteriorada. Por el contrario, en dichas condiciones de humedad elevada, una zeolita con elevada proporción sílice/alúmina tiene propiedades en las cuales la capacidad de absorción de subproductos de oxidación mejora. En consecuencia, la zeolita con dicha proporción sílice/alúmina elevada es particularmente eficaz cuando se utiliza en un envase para alojar contenidos que contengan agua. Los cationes intercambiados de la zeolita con alto contenido en sílice deben ser de una clase de, o una combinación de dos o más clases de: iones de metal alcalino tales como iones de sodio, de litio y de potasio; e iones de metal alcalinotérreo tales como iones de calcio y de magnesio. En este caso, es preferible una
20 que contenga al menos cationes de sodio como cationes intercambiados. Un ejemplo particularmente preferido es una en la cual sustancialmente todos los cationes intercambiados son iones de sodio.

El recipiente multicapa de la presente invención está constituido por una parte de boca, una parte de cuerpo y una parte de fondo. La relación H/D de la altura H respecto al diámetro D del recipiente multicapa se sitúa en el intervalo de preferiblemente 2,0 o inferior, más preferiblemente de 1,6 a 0,8, con miras a la facilidad de elaboración.

25 Un recipiente para envasado que emplea la estructura multicapa de la presente invención es útil como un recipiente capaz de prevenir el deterioro del sabor del contenido a causa del oxígeno.

30 Los ejemplos de contenidos que pueden ser envasados incluyen contenidos que se degradan fácilmente en presencia de oxígeno. Específicamente, los ejemplos incluyen: bebidas tales como cerveza, vino, zumo de frutas, bebidas refrescantes carbonatadas, té oolong y té verde; alimentos tales como frutas, frutos secos, verduras, productos cárnicos, alimentos infantiles, café, mermelada, mayonesa, ketchup, aceite comestible, aderezos, diversos tipos de salsa, alimentos hervidos en soja o similares, y productos lácteos; y otros, tales como medicinas, cosméticos y gasolina; y similares. Sin embargo, los contenidos que pueden envasarse no se limitan a éstos.

[Ejemplos]

35 La presente invención se describirá con más detalle basándose en Ejemplos; no obstante, la presente invención no está limitada a ellos.

1. Métodos de Determinación

(1) Conformado en fase sólida en intervalo de temperaturas (T) inferior en 1 a 15°C a la temperatura de inicio de cristalización por enfriamiento (Tc2) de resina de base.

40 Se cortó una muestra para medida de la parte de cuerpo de un recipiente multicapa. Se calentó la muestra desde 0°C hasta 230°C a una velocidad de 10°C/minuto, se mantuvo durante 5 minutos, y después se enfrió hasta 0°C a una velocidad de 10°C/minuto, utilizando un calorímetro diferencial de barrido para realizar la medición DSC (DSC6220: fabricado por Seiko Instruments Inc.), con el fin de determinar la temperatura de inicio de cristalización por enfriamiento (Tc2) de una resina de base. Como resultado, se encontró que la temperatura era 162°C.

45 La diferencia de temperaturas (Tc2) - (T) se halló restando la temperatura del molde (T) de la temperatura de inicio de la cristalización por enfriamiento (Tc2) de 162°C para comprobar si el conformado en fase sólida se había realizado o no en un intervalo de temperaturas (T) inferior en 1 a 15°C a la temperatura de inicio de cristalización por enfriamiento de partida (Tc2) de 162°C de la resina base.

(2) Cantidad de calor liberada durante cristalización isotérmica

50 Se cortó una muestra para medida de la parte de cuerpo de un recipiente multicapa. Se calentó la muestra desde 30°C hasta 130°C a una velocidad de 100°C/minuto y se mantuvo durante 30 minutos, utilizando un calorímetro diferencial de barrido para medidas DSC (DSC6220: fabricado por Seiko Instruments Inc.), para determinar la cantidad de calor liberada durante cristalización isotérmica.

(3) Relación I/I_0 de intensidades de difracción de rayos X

Se tomó una muestra para medida de la parte de cuerpo de un recipiente multicapa. Se determinó un perfil de difracción de la muestra mediante el uso de un microdifractómetro de rayos X (PSPC-150C: fabricado por Rigaku Corporation). La determinación se llevó a cabo de la siguiente manera: se concentraron los rayos X en haces estrechos mediante el empleo de un colimador; los haces estrechos se hicieron penetrar perpendicularmente en la superficie de una muestra de múltiples capas apilada; se hizo que la dirección de la altura del recipiente fuera perpendicular al plano que contiene el eje óptico de rayos X y la PSPC curvada (intensidad de la orientación en la dirección de la altura); se acumuló la intensidad de difracción en un intervalo de valores de ángulo de Bragg $2\theta = 0$ a 100° mediante el uso de la PSPC curvada; se restó la difracción debida al aire del perfil de difracción de rayos X obtenido; y después se calculó la relación de intensidades I/I_0 , en donde se estableció como I la intensidad del pico a $2\theta = 14,5^\circ$ (correspondiente al plano 110 del polipropileno), y se estableció como I_0 la intensidad del pico a $2\theta = 15,5^\circ$.

2. Evaluación

Se examinó visualmente el aspecto de un recipiente multicapa para comprobar la apariencia del recipiente, por ejemplo irregularidades en forma de líneas verticales (irregularidades debidas al estiramiento durante el moldeo), irregularidades superficiales, blanqueamiento, y la uniformidad en el espesor (falta de uniformidad en el grosor de los recipientes), así como propiedades mecánicas tales como resistencia al impacto (resistencia a la caída). Si no se observaron tales fenómenos en el recipiente multicapa, se marcó con una "o" el recipiente multicapa, y si se observaron tales fenómenos en el recipiente multicapa, se marcó con una "x" el recipiente multicapa.

(Ejemplo 1)

Se mezclaron gránulos de resina de base (resina de barrera para oxígeno) compuestos de una resina de copolímero de etileno y alcohol vinílico (copolimerizado con 32% en moles de etileno) (EP-F171B: KURARAY Co., Ltd.) con un catalizador de metal de transición de neodecanoato de cobalto (contenido de cobalto: 14% en peso) (DICANATE 5000: Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated) utilizando un vaso. En consecuencia, se unieron uniformemente 350 ppm de neodecanoato de cobalto, en términos de contenido de cobalto, a la superficie de los gránulos de resina de base antes descritos.

A continuación, se utilizó una extrusora de doble husillo (TEM-35B: TOSHIBA MACHINE Co., Ltd.), equipada con una boquilla para filamento en la parte de salida de la misma, para preparar gránulos de composición de resina de barra absorbente de oxígeno. Se hizo funcionar la extrusora de doble husillo a una velocidad de revolución del tornillo de 100 rpm y se aplicó vacío a través de un orificio de ventilación para bajo vacío. Se añadieron gota a gota a la misma, mediante el uso de un alimentador de líquido, 50 partes en peso de polibutadieno modificado con anhídrido maleico que tenía un índice de acidez de 40 mg de KOH/g (M-2000-20: Nippon Petrochemicals Co., Ltd.) a 950 partes en peso de la resina base con el cobalto unido a la misma y, a continuación se formaron filamentos a una temperatura del molde de 200°C . De este modo se prepararon gránulos de composición de resina de barrera absorbente de oxígeno.

A continuación, se formó una lámina multicapa de cinco capas mediante el uso de tres tipos de resinas: una resina de polipropileno (EC9J: Japan Polypropylene Corporation); una resina adhesiva (ADMER QF551, Mitsui Chemicals, Inc.), y los gránulos de composición de resina de barrera absorbente de oxígeno preparada como se ha indicado antes.

La estructura y el grosor de las capas fueron como sigue: capa de polipropileno ($557\ \mu\text{m}$) / capa de resina adhesiva ($24\ \mu\text{m}$) / capa de composición de resina de barrera absorbente de oxígeno ($38\ \mu\text{m}$) / capa de resina adhesiva ($24\ \mu\text{m}$) / capa de polipropileno ($557\ \mu\text{m}$). El espesor total de la lámina multicapa era $1200\ \mu\text{m}$.

Se cortó un cuadrado de 30 cm de la lámina multicapa. Después se calentó la lámina hasta 148°C con un calentador de infrarrojo lejano, y se conformó en fase sólida para dar un recipiente multicapa con una relación de embutición $H/D = 1,3$ mediante el uso de una máquina conformadora por vacío-presión asistida por émbolo.

Se sometió al recipiente multicapa obtenido a la determinación de la diferencia de temperaturas ($T_c - T$) obtenida restando la temperatura del molde (T) de la temperatura de inicio de la cristalización por enfriamiento (T_c) de 162°C , de la cantidad de calor liberada durante cristalización isotérmica, y de la relación I/I_0 de intensidades de difracción de rayos X, y se llevó a cabo la evaluación del recipiente.

(Ejemplo 2)

Se conformó en fase sólida un recipiente multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo en que se fijó la temperatura de calentamiento de la lámina en 159°C . Después se sometió el recipiente multicapa a la determinación y a la evaluación.

(Ejemplo 3)

Se conformó en fase sólida un recipiente multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo en que se ajustó a 1,6 la relación de embutición H/D. Después se sometió el recipiente multicapa a la determinación y a la evaluación.

(Ejemplo Comparativo 1)

- 5 Se conformó en fase sólida un recipiente multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo en que se utilizó la resina de base como capa intermedia. Después se sometió el recipiente multicapa a la determinación y a la evaluación.

(Ejemplo Comparativo 2)

- 10 Se conformó en fase sólida un recipiente multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo en que se utilizó la resina de base como capa intermedia y se fijó en 158°C la temperatura de calentamiento de la lámina. Después se sometió el recipiente multicapa a la determinación y la evaluación.

(Ejemplo Comparativo 3)

- 15 Se intentó conformar en fase sólida un recipiente multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo en que se utilizó la resina de base como capa intermedia y se fijó en 1,6 la relación de embutición en el moldeo. Sin embargo, en estas condiciones el conformado en fase sólida no tuvo éxito. Por consiguiente, no se realizaron ni la determinación de la cantidad de calor liberada durante cristalización isotérmica ni la relación I/I_0 de intensidades de difracción de rayos X ni la evaluación del recipiente.

(Ejemplo Comparativo 4)

- 20 Se moldeó un recipiente multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo en que se fijó en 130°C la temperatura de calentamiento de la lámina. Después se sometió el recipiente multicapa a la determinación y a la evaluación.

(Ejemplo Comparativo 5)

- 25 Se moldeó un recipiente multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo en que se utilizó la resina de base como capa intermedia y se fijó en 130°C la temperatura de calentamiento de la lámina. Después se sometió el recipiente multicapa a la determinación y la evaluación.

(Ejemplo Comparativo 6)

- Se moldeó un recipiente multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo en que se fijó en 180°C la temperatura de calentamiento de la lámina y se fijó en 0,8 la relación de embutición H/D. Después se sometió el recipiente multicapa a la determinación y a la evaluación.

- 30 La Tabla 1 muestra los resultados de la comprobación de las diferencias de temperaturas (T_c2-T) obtenidas en cada caso restando la temperatura del molde (T) de la temperatura de inicio de la cristalización por enfriamiento (T_c2) de 162°C, así como los resultados de la determinación de la cantidad de calor liberada durante cristalización isotérmica y la relación I/I_0 de intensidades de difracción de rayos X. La Tabla 2 muestra los resultados de la evaluación de los recipientes multicapa.

- 35 Tal como se evidencia en la Tabla 2, la presente invención hace posible obtener un recipiente multicapa que incluye una capa intermedia consistente en una composición de resina de barrera absorbente de oxígeno que es excelente en cuanto a facilidad de elaboración por moldeo en estado sólido. Como resultado de ello, el recipiente multicapa tiene un excelente aspecto de recipiente y excelentes propiedades mecánicas.

[Tabla 1].

40

Tabla 1 Moldeo en estado sólido

	Parte determinada	Estructura de capas	Condiciones de moldeo		Temperatura pico de cristalización por enfriamiento (°C)	Diferencia de temperaturas (Tc2-T) Tc2=162°C	Cantidad de calor liberada durante cristalización isotérmica	Relación de intensidades de difracción de rayos X (I/I ₀)
			Temperatura de calentamiento de lámina (T) (°C)	Relación de embutición (H/D)				
Ejemplo 1	Parte de cuerpo	PP/adhesivo/material absorbente de oxígeno/adhesivo/PP	148°C	1,3	154°C	14°C	0,06	6,5
Ejemplo 2	Parte de cuerpo	PP/adhesivo/material absorbente de oxígeno/adhesivo/PP	159°C	1,3	154°C	3°C	0,46	8,6
Ejemplo 3	Parte de cuerpo	PP/adhesivo/material absorbente de oxígeno/adhesivo/PP	148°C	1,6	154°C	14°C	0,13	6,1
Ejemplo Comparativo 1	Parte de cuerpo	PP/adhesivo/resina de material de base /adhesivo/PP	148°C	1,3	160°C	14°C	0,09	7,9
Ejemplo Comparativo 2	Parte de cuerpo	PP/adhesivo/resina de material de base /adhesivo/PP	158°C	1,3	160°C	4°C	0,16	9,7
Ejemplo Comparativo 3		PP/adhesivo/resina de material de base /adhesivo/PP	148°C	1,6	-----	14°C	-----	-----
Ejemplo Comparativo 4	Parte de cuerpo	PP/adhesivo/material absorbente de oxígeno/adhesivo/PP	130°C	1,3	154°C	32°C	0,00	7,6
Ejemplo Comparativo 5	Parte de cuerpo	PP/adhesivo/resina de material de base /adhesivo/PP	130°C	1,3	160°C	32°C	0,07	9,4
Ejemplo Comparativo 6	Parte de cuerpo	PP/adhesivo/material absorbente de oxígeno/adhesivo/PP	180°C	0,8	154°C	-18°C	0,52	3,1

[Tabla 2]

Tabla 2 Moldeo en estado sólido

	Evaluación				
	Aspecto del recipiente				Características mecánicas
	Irregularidad en forma de líneas verticales	Irregularidad en la superficie del recipiente	Blanqueamiento	Uniformidad de grosor	Resistencia al impacto (resistencia a la caída)
Ejemplo 1	o	o	o	o	o
Ejemplo 2	o	o	o	o	o
Ejemplo 3	o	o	o	o	o
Ejemplo Comparativo 1	x	x	o	o	o
Ejemplo Comparativo 2	x	x	o	o	o
Ejemplo Comparativo 3	-----	-----	-----	-----	-----
Ejemplo Comparativo 4	o	o	x	x	o
Ejemplo Comparativo 5	o	o	x	x	o
Ejemplo Comparativo 6	o	o	o	o	x

REIVINDICACIONES

1. Un recipiente multicapa que comprende:
 - una capa interna que incluye una resina olefínica;
 - una capa externa que incluye una resina olefínica; y
 - 5 una capa intermedia dispuesta entre la capa interna y la capa externa y que consiste en un composición de resina de barrera absorbente de oxígeno, en donde
 - la composición de resina de barrera absorbente de oxígeno incluye una resina obtenida mezclando, con la resina de base, un polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados y un catalizador de oxidación, en donde
 - 10 una temperatura pico de cristalización por enfriamiento de la composición de resina de barrera absorbente de oxígeno es menor que la de una resina de base (una resina de barrera para oxígeno) de la composición de resina de barrera absorbente de oxígeno,
 - el recipiente multicapa es conformado en fase sólida en un intervalo de temperaturas (T) que es inferior en 1 a 15°C a una temperatura de inicio de cristalización por enfriamiento (Tc2) de la resina de base, y,
 - 15 un análisis térmico de una parte de cuerpo del recipiente muestra que una cantidad de calor liberada durante cristalización isotérmica tras una elevación de temperatura de 30°C hasta 130°C a razón de 100°C/minuto es inferior a 0,5 J/g.
2. El recipiente multicapa según la reivindicación 1, en donde
 - la medida de difracción de rayos X muestra que una relación I/I_0 de intensidades de una intensidad (I) de un plano (110) con respecto a una línea de base (I_0) es 4 o superior en al menos la parte de cuerpo del recipiente.
- 20 3. El recipiente multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la resina de base es una resina de copolímero de etileno y alcohol vinílico.