

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 886**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2007 E 10192187 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 2311622**

54 Título: **Cuerpo moldeado por inyección que tiene propiedades de barrera excelentes**

30 Prioridad:

**19.10.2006 JP 2006284766**  
**19.10.2006 JP 2006284767**  
**19.02.2007 JP 2007038070**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.05.2013**

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:

**GONZÁLEZ PALMERO, Fe**

**ES 2 404 886 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

Cuerpo moldeado por inyección que tiene propiedades de barrera excelentes

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere un artículos moldeados por inyección que tienen aspecto y propiedad de barrera excelentes, etc., y más particularmente un artículos moldeados por inyección multicapa que son excelentes en cuanto a propiedad de barrera, aspecto, resistencia a la deslaminación, resistencia térmica, etc.

10

**Antecedentes de la técnica**

El moldeo por inyección se ha extendido ampliamente y usado en diversas aplicaciones tales como piezas mecánicas, piezas de automóviles, piezas eléctricas y electrónicas y envases para alimentos y fármacos ya que puede producir artículos moldeados que tienen una forma complicada con una productividad elevada. En particular, los envases para bebidas, etc., se han construido frecuentemente a partir de un artículo moldeado por inyección ya que se forma una parte de boca de estos envases en una forma roscada excelente con el fin de garantizar un apretado suficiente de un tapón sobre esta. Como material para artículos de moldeo por inyección, se han usado diversas resinas generales incluyendo poliolefinas tales como polietileno y polipropileno, poliésteres y poliestirenos. De estas resinas, se han usado poliolefinas tales como polipropileno de manera extensa en diversas aplicaciones tales como envases ya que son excelentes en cuanto a fluidez y resistencia térmica tras el moldeo así como muestran un peso ligero y una absorción de humedad baja y están disponibles a precio bajo. Sin embargo, las poliolefinas tienden a deteriorarse en cuanto a su propiedad de barrera frente a gases tales como oxígeno y, por tanto, son inadecuadas como envases para conservar contenidos que pueden verse afectados de manera adversa por el oxígeno, etc., o como envases para alimentos o fármacos que se requiere que muestren una buena propiedad de mantenimiento en condiciones ambientales intensas tales como condiciones de temperatura elevada. Por consiguiente, se dan a conocer métodos en los que se combina un material de barrera tal como poliamidas en las poliolefinas para mejorar la propiedad de barrera de las poliolefinas (véanse los documentos de patente 1 y 2). Estos métodos pueden mejorar la propiedad de barrera de las poliolefinas hasta cierto grado. Sin embargo, el material de barrera que va a combinarse debe dispersarse en las poliolefinas en condiciones específicas, de modo que las poliolefinas tienden a mejorar en cuanto a la propiedad de barrera solo hasta un grado insuficiente. Además, estos métodos también tienen el problema de que los artículos moldeados obtenidos a partir de la mezcla de resinas tienden a tener un mal aspecto debido a las poliamidas que están presentes localmente cerca de la superficie de los mismos. Más específicamente, el método del documento de patente 1 requiere un procedimiento de moldeo por soplado con estiramiento biaxial, y los artículos moldeados obtenidos sin realizar el procedimiento de moldeo por soplado con estiramiento biaxial tienden a deteriorarse en cuanto a la propiedad de barrera. Mientras tanto, el documento de patente 2 da a conocer el artículo moldeado compuesto hecho de una matriz de poliolefina y una poliamida amorfa en forma de una pluralidad de masas dispersadas en la poliolefina, pero no menciona nada sobre poliamidas cristalinas y poliamidas que tienen un esqueleto de m-xilileno.

40

Tras la producción de un artículo moldeado que tiene una estructura multicapa que incluye capas de poliolefina y una capa de barrera mediante el método de moldeo por inyección, puesto que un 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 tenga al menos cinco capas, es decir, una estructura en capas de capa de poliolefina/capa adhesiva/capa de barrera/capa adhesiva/capa de poliolefina. La producción del artículo moldeado que tiene una estructura multicapa de este tipo tiende a estar acompañada por dificultades en vista de su estructura y moldeabilidad y, por tanto, se ha llevado a cabo con poca frecuencia desde puntos de vista industriales. Por consiguiente, se da a conocer un método en el que se combina una poliolefina con una poliolefina modificada para potenciar la adhesión de una capa de poliolefina a una capa de barrera y sin necesidad de una capa adhesiva entre las mismas (véase el 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 suficiente adhesión entre estas capas. Además, este método tiene un problema tal que el artículo moldeado resultante tiende a deteriorarse en cuanto a la resistencia térmica debido a la adición de la poliolefina modificada al mismo.

55

El documento EP 1 745 403 A1 describe un artículo conformado multicapa que puede formarse mediante moldeo por inyección. Estor artículos conformados, se forman a partir de una resina de poliamida. La resina de poliamida se produce mediante la policondensación de un componente de diamina con un componente de ácido dicarboxílico. El componente de diamina comprende al menos el 70% en moles de m-xililendiamina y el componente de ácido dicarboxílico comprende al menos el 70% en moles de un ácido dicarboxílico mixto que comprende un ácido dicarboxílico de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>,  $\alpha,\omega$ -lineal, alifático, y al menos un ácido dicarboxílico seleccionado de ácido isoftálico y ácido naftalenodicarboxílico en una razón molar de 70:30 a 95:5. En el párrafo [0035] del documento se describe la presencia de otras resinas termoplásticas además de la resina de poliamida. Pueden estar presentes poliolefinas y de estas, en particular, polietileno de ultraalto peso molecular y alta densidad, puesto que se afirma que la presencia de este componente mejora las propiedades de moldeo por soplado, la resistencia al impacto, resistencia a la dilatación por combustible y la resistencia al agua. La descripción del documento proporciona la opción de artículos

65

moldeados multicapa, pero no se describe ningún artículo multicapa en un ejemplo. El documento no menciona nada con respecto a cualquier aparición de deslaminación en un artículo multicapa y cómo prevenir esto.

5 El documento adicional JP 63 078705 A da a conocer la producción de un envase multicapa que comprende una capa de superficie interior y una exterior que consiste principalmente en una resina basada en olefina como capa intermedia de una resina termoplástica de barrera frente a gases. La resina termoplástica de barrera frente a gases es una mezcla de PVA y una poliamida mientras que la resina basada en olefina de las capas de superficie interior y exterior es una combinación de una resina de olefina modificada y una resina de olefina.

10 Se describen artículos moldeados por inyección adicionales en los documentos EP 0 393 409 A1, JP 62 052030 A, y JP 2003 291937 A.

15 Los presentes inventores han propuesto previamente la resina de poliamida obtenida mediante policondensación de un componente de diamina que contiene el 70% en moles o más de m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico mixto que contiene un ácido dicarboxílico  $\alpha,\omega$ -lineal, alifático y ácido isoftálico (véase el documento de patente 4). Esta resina de poliamida muestra una propiedad de barrera excelente. Sin embargo, todavía se ha requerido que un artículo moldeado por inyección multicapa producido usando la resina de poliamida se mejore adicionalmente en cuanto a la resistencia a la deslaminación.

20 Documento de patente 1: JP 2004-292037A

Documento de patente 2: JP 2005-8664A

Documento de patente 3: JP 2006-131275A

25

Documento de patente 4: JP 2004-352985A

#### Descripción del problema de la invención que se resuelve mediante la invención

30 Un objeto de la presente invención es solucionar los problemas convencionales anteriores encontrados en envases obtenidos mediante moldeo por inyección y proporcionar un artículo moldeado por inyección multicapa que sea excelente en cuanto a propiedad de barrera, aspecto, resistencia a la deslaminación y resistencia térmica, así como un artículo moldeado por inyección de una sola capa que sea excelente en cuanto a propiedad de barrera, aspecto, etc., que pueda producirse de manera económicamente ventajosa.

35

#### Medios para resolver el problema

40 Como resultado de investigaciones extensas e intensas para lograr el objeto anterior, los presentes inventores han hallado que el objeto de se logra de manera adecuada mediante un artículo moldeado por inyección multicapa que incluye una capa de resina compuesta por una resina de poliamida específica y un poliolefina modificada según la reivindicación 1. La presente invención se ha conseguido basándose en el hallazgo anterior.

40

Por tanto, la presente invención se refiere a los artículos moldeados por inyección tal como se describen en los siguientes aspectos.

45

1. Un artículo moldeado por inyección con una estructura multicapa que comprende al menos una capa de una composición de resina de barrera que comprende una resina de poliamida que comprende una unidad constitutiva de diamina, un 70% en moles o más de la cual se deriva de m-xililendiamina, y una unidad constitutiva de ácido dicarboxílico, un 70% en moles o más de la cual se deriva de un ácido dicarboxílico que contiene un ácido dicarboxílico de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>,  $\alpha,\omega$ -lineal, alifático y ácido isoftálico a una razón molar de desde 30:70 hasta 100:0; caracterizado porque la composición de resina de barrera contiene (A) del 20 al 60% en masa de la resina de poliamida, (B) del 80 al 40% en masa de una poliolefina modificada; y (C) del 0 al 30% en masa de una poliolefina, y la poliamida (A) tiene una viscosidad relativa de 2,5 o más medida a 25°C en ácido sulfúrico concentrado al 96% en masa como disolvente con una concentración de 1 g/100 ml.

50

2. El artículo moldeado por inyección según el aspecto anterior 1, en el que la poliolefina (B) modificada se obtiene modificando por injerto la poliolefina (C) con un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido del mismo.

55

3. El artículo moldeado por inyección según el aspecto anterior 1, teniendo el artículo una estructura multicapa en la que la capa de la composición de resina de barrera está intercalada entre capas (F) de resina termoplástica cada una hecha de una poliolefina.

60

4. El artículo moldeado por inyección según el aspecto anterior 1, estando el artículo en forma de un artículo moldeado por inyección estirado multicapa obtenido sometiendo un artículo moldeado por inyección multicapa a moldeo por soplado con estiramiento biaxial.

65

**Efecto de la invención**

El artículo moldeado por inyección con una estructura multicapa según la presente invención es excelente en cuanto a propiedad de barrera, resistencia a la deslaminación, resistencia térmica y aspecto. En particular, se evita que los artículos moldeados por inyección multicapa presenten deslaminación entre una capa de resina de barrera y capas adyacentes incluso cuando se exponen a impactos graves en el transporte o la caída de los mismos, puedan evitar la aparición de la deslaminación incluso aunque no se formen en una forma tal que tengan menos partes irregulares y flexionadas, y por tanto muestran una gran libertad de diseño. Por tanto, los artículos moldeados por inyección multicapa se usan de manera adecuada como envases para alimentos líquidos tales como bebidas y sopas o para alimentos y fármacos que pueden someterse a tratamiento de esterilización en autoclave, etc.

**Mejor modo de llevar a cabo la invención**

La resina (A) de poliamida usada en los artículos moldeados por inyección multicapa según la presente invención incluye una unidad constitutiva de diamina y una unidad constitutiva de ácido dicarboxílico en las que el 70% en moles o más de la unidad constitutiva de diamina se deriva de m-xililendiamina, y el 70% en moles o más de la unidad constitutiva de ácido dicarboxílico se deriva de un ácido dicarboxílico que contiene un ácido dicarboxílico de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>  $\alpha,\omega$ -lineal, alifático y ácido isoftálico a una razón molar de desde 30:70 hasta 100:0. Los artículos moldeados por inyección multicapa de la presente invención incluyen al menos una capa de una composición de resina de barrera que contiene la resina (A) de poliamida como componente principal y preferiblemente tiene una estructura multicapa tal en la que la capa de la composición de resina de barrera está intercalada entre capas (F) de resina termoplástica cada una hecha de una poliolefina.

Los ejemplos de diaminas distintas de m-xililendiamina que pueden usarse como material de partida para la producción de la resina (A) de poliamida 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)tricolodcano (incluyendo isómeros estructurales del mismo); y diaminas que contiene anillo aromático tales como bis(4-aminofenil) éter, p-fenilendiamina, p-xililendiamina y bis(aminometil)naftaleno. Estas diaminas distintas de m-xililendiamina pueden usarse en una cantidad del 30% en moles o menos basándose en los componentes de diamina totales.

Los ejemplos del ácido dicarboxílico de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>,  $\alpha,\omega$ -lineal, alifático, 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, se prefiere especialmente el ácido adípico. La razón molar del ácido dicarboxílico de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>,  $\alpha,\omega$ -lineal, alifático, con respecto al ácido isoftálico en el ácido dicarboxílico mixto es de desde 30:70 hasta 100:0, preferiblemente desde 30:70 hasta 95:5, más preferiblemente desde 40:60 hasta 95:5 y aún más preferiblemente de desde 60:40 hasta 90:10. Cuando se usa el ácido dicarboxílico mixto que contiene ácido isoftálico en el intervalo especificado anteriormente, la resina de poliamida resultante se potencia en cuanto a la propiedad de barrera. Además, la resina de poliamida producida usando el ácido dicarboxílico mixto no solo tiene un punto de fusión inferior, se conforma a una temperatura inferior y, por tanto, puede producirse con menos energía y en ciclos de moldeo más cortos, sino que también muestra una viscosidad de fundido superior y se mejora por tanto en cuanto a la moldeabilidad sin aparición de contracción por estiramiento de la resina, etc., en comparación con la resina de poliamida producida a partir del ácido dicarboxílico de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>  $\alpha,\omega$ -lineal, alifático, solamente.

Los ejemplos de ácido dicarboxílicos distintos del ácido dicarboxílico de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>,  $\alpha,\omega$ -lineal, alifático y del ácido isoftálico que pueden usarse como componente de ácido dicarboxílico de la resina (A) de poliamida en la presente invención incluyen compuestos de ácido ftálico tales como ácido tereftálico y ácido ortotereftálico; 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 1,7-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 y 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 (A) de poliamida usada en la presente invención, el contenido de la unidad constitutiva derivada de estos ácidos dicarboxílicos distintos del ácido dicarboxílico de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>,  $\alpha,\omega$ -lineal, alifático y del ácido isoftálico está en el intervalo del 30% en moles o menos basándose en el las unidades constitutivas de ácido carboxílico totales.

La resina (A) de poliamida se produce policondensando un componente de diamina que contiene m-xililendiamina en una cantidad del 70% en moles o más con un componente de ácido dicarboxílico que contiene el ácido dicarboxílico mixto compuesto del ácido dicarboxílico de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>,  $\alpha,\omega$ -lineal, alifático y ácido isoftálico a una razón molar de desde 30:70 hasta 100:0, en una cantidad del 70% en moles o más. El método de producción no está

particularmente limitado. La resina (A) de poliamida puede producirse mediante métodos convencionalmente conocidos tales como polimerización en fundido atmosférica y polimerización en fundido a presión. Por ejemplo, la resina (A) de poliamida puede producirse calentando una sal de nailon 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 nailon mientras se mantiene en estado fundido y eliminando el agua añadida y agua condensada producida del sistema de reacción. Alternativamente, la resina (A) de poliamida puede producirse añadiendo directamente m-xililendiamina al ácido adípico o una mezcla de ácido adípico y ácido isoftálico que se mantiene en estado fundido, y policondensando estos compuestos entre sí a presiones normales. En este último método, con el fin de evitar que el sistema de reacción se solidifique, se añade m-xililendiamina continuamente al componente de ácido dicarboxílico, y la reacción de policondensación entre los mismos avanza mientras se calienta el sistema de reacción para mantener la temperatura de reacción durante la adición a una temperatura tal que no es inferior a los puntos de fusión de las oligoamidas y las poliamidas producidas.

Tras la policondensación para la producción de la resina (A) de poliamida, pueden añadirse lactamas tales como  $\epsilon$ -caprolactama,  $\omega$ -lauro lactama y  $\omega$ -enantolactama, aminoácidos tales como ácido 6-aminocaproico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminododecanoico, ácido 9-aminononanoico y ácido p-aminometilbenzoico, etc., al sistema de reacción de policondensación a menos que la adición de los mismos afecte de manera adversa a las propiedades de la resina de poliamida obtenida.

La resina (A) de poliamida se somete preferiblemente además a tratamiento térmico tras la policondensación anterior para potenciar la viscosidad de fundido de la misma. El tratamiento térmico puede realizarse, por ejemplo, mediante un método en el que la resina de poliamida se calienta cuidadosamente en presencia de agua en una atmósfera gaseosa inerte o a presión reducida usando un calentador de tipo discontinuo tal como un tambor rotatorio y se cristaliza mientras se evita la fusión de la misma, seguido por someter la resina resultante a tratamiento térmico adicional; un método en el que la resina de poliamida se calienta y se cristaliza en una atmósfera gaseosa inerte usando a calentador con agitación de tipo acanalado, y entonces se somete a tratamiento térmico la resina resultante en una atmósfera gaseosa inerte usando un calentador con forma de tolva; o un método en el que la resina de poliamida se cristaliza usando un calentador con agitación de tipo acanalado, y entonces se somete a tratamiento térmico la resina resultante usando un calentador de tipo discontinuo tal como un tambor rotatorio. Entre estos métodos, se prefiere el método en el que la cristalización y el tratamiento térmico se realizan usando el calentador de tipo discontinuo. Las condiciones de los tratamientos se controlan preferiblemente de modo que la resina (A) de poliamida obtenida mediante la polimerización en fundido se calienta a de desde 70°C hasta 120°C a lo largo de 0,5 a 4 h en presencia de agua en una cantidad del 1 al 30% en masa basándose en la resina de poliamida y se cristaliza, y entonces se somete a tratamiento térmico adicional a una temperatura de desde [punto de fusión de la resina (A) de poliamida - 50°C] hasta [punto de fusión de la resina (A) de poliamida - 10°C] a lo largo de 1 a 12 h en una atmósfera gaseosa inerte o a presión reducida.

La resina (A) de poliamida usada en los artículos moldeados por inyección multicapa tiene una viscosidad relativa de 2,5 o más y preferiblemente de 3 o más 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 relativa de la resina (A) de poliamida es inferior a 2,5, la resina (A) de poliamida tiende a ser insuficiente en cuanto a la propiedad de adhesión, provocando de esta manera la deslaminación del artículo resultante.

El punto de fusión de la resina (A) de poliamida usada en los artículos moldeados por inyección multicapa de la presente invención se controla preferiblemente hasta un intervalo de temperatura de desde 160 hasta 240°C, más preferiblemente desde 170 hasta 235°C y aún más preferiblemente desde 180 hasta 230°C. Mientras tanto, cuando el punto de fusión de la resina (A) de poliamida usada en el artículo moldeado por inyección multicapa se controla para que esté próxima al punto de fusión de la poliolefina (B) modificada o la poliolefina (C), es posible evitar la aparición de defectos tales como irregularidades en el grosor debido a la diferencia en la temperatura de moldeo entre resinas tras la producción del artículo moldeado multicapa, o suprimir la generación de mal olor y coloración indeseable debido al deterioro de las resinas.

El punto de transición vítrea de la resina (A) de poliamida está preferiblemente en el intervalo de desde 80 hasta 130°C. La poliamida que tiene un punto de transición vítrea de 80°C o superior muestra una propiedad de barrera excelente en condiciones de temperatura elevada. La resina (A) de poliamida usada de manera adecuada en la presente invención tiene una concentración de grupo amino terminal inferior a 40  $\mu$ -equivalentes/g, preferiblemente desde 10 hasta 30  $\mu$ -equivalentes/g y más preferiblemente una concentración de grupo carboxilo de desde 40 hasta 100  $\mu$ -equivalentes/g o más. Cuando se controla la concentración de grupo amino terminal de la resina (A) de poliamida en el intervalo especificado anteriormente, puede evitarse que la capa de barrera resultante presente coloración amarilla.

La resina (A) de poliamida contiene preferiblemente un compuesto de fósforo con el fin de potenciar la estabilidad en el procesamiento tras el moldeo en fundido o evitar la coloración indeseable de la resina de poliamida. Como compuesto de fósforo pueden usarse de manera adecuada aquellos compuestos de fósforo que contienen un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. Los ejemplos del compuesto de fósforo incluyen fosfatos, hipofosfitos y fosfitos de

sodio, magnesio, calcio, etc. Entre estos compuestos de fósforo, se usan preferiblemente hipofosfitos del metal alcalino o metal alcalinotérreo debido a un efecto anticolorante excelente para poliamidas. La concentración del compuesto de fósforo en la resina (A) de poliamida es de 200 ppm o menos, preferiblemente de 160 ppm o menos y más preferiblemente de 100 ppm o menos en cuanto a átomo de fósforo. Mientras tanto, la resina (A) de poliamida también puede contener, además del compuesto de fósforo anterior, diversos aditivos tales como lubricantes, agentes deslustradores, estabilizadores térmicos, estabilizadores frente a la intemperie, absorbentes de ultravioleta, agentes de nucleación, plastificantes, retardadores de llama, agentes antiestáticos, agentes anticolorantes y agentes antigelificantes, a menos que la adición de los mismos afecte de manera adversa a los efectos buscados de la presente invención. Además, pueden mezclarse diversos materiales, aunque no particularmente limitados a aquellos descritos previamente, en la resina (A) de poliamida.

Preferiblemente se seca la resina (A) de poliamida antes de usarse hasta un grado tal que el contenido en agua de la misma se reduce hasta el 0,10% en masa o menos, preferiblemente el 0,08% en masa o menos y más preferiblemente el 0,05% en masa o menos. La resina (A) de poliamida que tiene un contenido en agua del 0,10% en masa o menos está libre de la formación de burbujas de aire debido al vapor de agua generado a partir de la misma tras el mezclado en fundido con otros componentes. La resina (A) de poliamida puede secarse mediante métodos conocidos. Por ejemplo, puede adoptarse un método tal en el que la resina (A) de poliamida se carga en un tambor calentable equipado con una bomba de vacío (recipiente de vacío rotatorio) o una secadora a presión reducida, y se calienta y se seca a una temperatura no superior al punto de fusión del polímero y preferiblemente no superior a 160°C a presión reducida.

La poliolefina (B) modificada usada de manera adecuada en la presente invención se obtiene modificando por injerto la poliolefina (C) con un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido del mismo. La poliolefina (C) usada en la presente invención incluye diversas poliolefinas. Los ejemplos de la poliolefina adecuada incluye 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 lineal de baja densidad, polipropileno, poli(1-buteno) y poli(metil-1-penteno); homopolímeros de  $\alpha$ -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono; copolímeros de  $\alpha$ -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  $\alpha$ -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono con una olefina cíclica (tales como copolímeros de  $\alpha$ -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono con norborneno). Estas poliolefinas pueden usarse individualmente o en forma de una mezcla de dos o más cualesquiera de las mismas. Entre estas poliolefinas, se prefieren polietileno, polipropileno, poli(1-buteno) y resinas que tienen un punto de transición vítrea elevado tales como los copolímeros de una  $\alpha$ -olefina con una olefina cíclica, y se prefiere más polipropileno ya que es excelente en cuanto a la resistencia térmica. La poliolefina (C) usada en la presente invención tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido (MFR) de desde 1 hasta 100 g/10 min. medida a 190°C con una carga de 2,16 kgf. Cuando se usa la poliolefina (C) que tiene una MFR de 1 g/10 min. o más, el artículo moldeado resultante está libre de defectos de moldeado tales como irregularidades en el grosor.

Tal como se describió anteriormente, la poliolefina (B) modificada usada en la presente invención se obtiene modificando por injerto la poliolefina (C) anterior con un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido del mismo, y puede seleccionarse de manera adecuada de aquellos usados de manera extensa como compatibilizadores o adhesivos. Los ejemplos específicos del ácido carboxílico insaturado o anhídrido del mismo incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido  $\alpha$ -etilacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido tetrahidroftálico, ácido cloromaleico, ácido butenilsuccínico y anhídridos de estos ácidos. Entre estos ácidos y anhídridos, se prefieren ácido maleico y anhídrido maleico. Como método de obtención de la poliolefina (B) modificada copolimerizando por injerto la poliolefina con el ácido carboxílico insaturado o anhídrido del mismo, pueden usarse diversos métodos conocidos convencionales. Por ejemplo, puede usarse un método de fundir la poliolefina usando una prensa extrusora, etc., y luego añadir un monómero que va a injertarse a la poliolefina fundida para copolimerizar la poliolefina con el mismo; un método de disolver la poliolefina en un disolvente y luego añadir un monómero que va a injertarse a la disolución resultante para copolimerizar la poliolefina con el mismo; y un método de suspender la poliolefina en agua y luego añadir un monómero que va a injertarse en la suspensión resultante para copolimerizar la poliolefina con el mismo. Los ejemplos de la poliolefina (B) modificada por injerto de esta manera incluyen "MODIC AP-P502" y "MODIC AP-P565" (todos disponibles de Mitsubishi Chemical Corp.), "ADMER GT6" disponible de Mitsui Chemical Corp. y "ADTEX DU0500" disponible de Nippon Polyethylene Co., Ltd. La poliolefina (B) modificada usada en la presente invención tiene preferiblemente una velocidad de flujo del fundido (MFR) de desde 0,5 hasta 50 g/10 min. medida a 190°C con una carga de 2,16 kgf. Cuando se controla la MFR de la poliolefina (B) modificada en el intervalo especificado anteriormente, la resina resultante muestra propiedad de adhesión y moldeabilidad excelentes.

La capa de la composición de resina de barrera para el artículo moldeado por inyección multicapa se obtiene mezclando la resina (A) de poliamida, la poliolefina (B) modificada y la poliolefina (C) entre sí. La composición de

resina de barrera para el artículo moldeado por inyección multicapa del 20 al 60% en masa del componente (A), del 80 al 40% en masa del componente (B) y del 0 al 30% en masa del componente (C). Cuando se ajusta el contenido del componente (A) al 10% en masa o más, la composición de resina resultante muestra una propiedad de barrera suficiente, y cuando se ajusta el contenido del componente (A) al 70% en masa o menos, la capa resultante muestra una adhesión suficiente a las capas adyacentes. Además, cuando se ajusta el contenido del componente (B) al 30% en masa o más, la composición de resina resultante muestra una propiedad de adhesión suficiente, y cuando se ajusta el contenido del componente (B) al 90% en masa o menos, la composición de resina resultante muestra una propiedad de barrera suficiente. Además, cuando se ajusta el contenido del componente (C) al 50% en masa o menos, la composición de resina resultante muestra una propiedad de adhesión suficiente.

Tal como se describió anteriormente, los artículos moldeados por inyección multicapa de la presente invención incluyen al menos una capa de la composición de resina de barrera que está preferiblemente intercalada entre capas (F) de resina termoplástica. Las respectivas capas (F) de resina termoplástica pueden formarse a partir de diversas resinas termoplásticas, preferiblemente de poliolefinas. Los ejemplos de las poliolefinas usadas para la producción de las capas (F) de resina termoplástica entre las que se intercala la capa de la composición de resina de barrera incluyen polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polietileno de ultraalto peso molecular y alta densidad, 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 polipropileno debido a la resistencia térmica excelente del mismo. Además, las poliolefinas para las capas (F) de resina termoplástica pueden usarse en forma de una mezcla con otras resinas tales como elastómeros o una mezcla con otros aditivos tales como, por ejemplo, negro de carbón e retardadores de llama.

Los artículos moldeados por inyección multicapa de la presente invención pueden producirse, por ejemplo, de la siguiente manera. Usando una máquina de moldeo por inyección que tiene dos cilindros de inyección, se inyectan la resina termoplástica y la composición de resina de barrera desde un cilindro de inyección en el lado de piel y un cilindro de inyección en el lado de núcleo, respectivamente, a través de canales calientes de molde en una cavidad de molde para obtener un cuerpo multicapa. Además, el artículo moldeado por inyección multicapa así obtenido se somete a moldeo por soplado con estiramiento biaxial para obtener un artículo moldeado por inyección estirado multicapa. El moldeo por soplado con estiramiento biaxial del artículo moldeado por inyección multicapa puede realizarse mediante métodos convencionalmente conocidos. Por ejemplo, puede adoptarse el método en el que el artículo moldeado por inyección multicapa se calienta hasta una temperatura de 120 a 170°C medida en su superficie, y entonces se somete a moldeo por soplado. La presión de soplado usada en el método anterior es habitualmente de desde 1 hasta 4 MPa.

Según el método anterior, en la etapa de inyección de la resina termoplástica, tal como las poliolefinas que forman las capas más interior y la más exterior a través del cilindro de inyección en el lado de piel y la inyección de la composición de resina de barrera que forma la capa de barrera a través del cilindro de inyección en el lado de núcleo, en primer lugar se inyecta la resina termoplástica y luego se inyecta la composición de resina de barrera, y adicionalmente se inyecta una cantidad necesaria de la resina termoplástica para llenar por completo la cavidad del molde, produciendo de ese modo un artículo moldeado por inyección multicapa que tiene una estructura en tres capas (resina termoplástica/composición de resina de barrera/resina termoplástica). Mientras tanto, el método de producción de la forma preliminar multicapa no se limita particularmente al método anterior.

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

Los artículos moldeados por inyección multicapa producidos según la presente invención pueden someterse respectivamente a estiramiento biaxial para obtener un artículo moldeado por inyección estirado multicapa. El estiramiento biaxial puede realizarse usando una máquina de moldeo por soplado habitual. Por ejemplo, usando una máquina de moldeo por soplado con estiramiento biaxial, el artículo moldeado por inyección calentado durante un periodo de desde aproximadamente 15 s hasta aproximadamente 55 min. usando un calentador por infrarrojo lejano, etc., se moldea por soplado usando un vástago de estiramiento a una presión de desde 0,5 hasta 3,5 MPa para obtener el artículo moldeado por inyección estirado multicapa.

Los artículos moldeados por inyección multicapa de la presente invención también pueden producirse a partir de un material reciclado obtenido volviendo a fundir las rebabas y los moldeados defectuosos. En este caso, desde el punto de vista de una buena resistencia del artículo moldeado por inyección multicapa resultante, el material reciclado puede usarse de manera adecuada para capas dispuestas fuera de la capa de la composición de resina de barrera. Mientras tanto, las respectivas capas de resina también pueden contener diversas sustancias tales como lubricantes, agentes de desmoldeo, antioxidantes, estabilizadores de procesamiento, estabilizadores térmicos, absorbentes de UV, filossilicatos, agentes de nucleación y sales inorgánicas u orgánicas y complejos de metales tales

como Co, Mn y Zn a menos que la adición de los mismos afecte de manera adversa a los efectos buscados de la presente invención.

5 Los artículos moldeados por inyección multicapa así obtenidos según la presente invención son excelentes en cuanto a propiedad de barrera frente a gases y se usan de manera adecuada como envase para almacenar y conservar diversos productos en los mismos. Los ejemplos de los productos almacenados o conservados en estos artículos moldeados incluyen bebidas líquidas tales como bebida carbonatada, zumo, agua, leche, sake, whisky, shochu, café, té, bebidas gelatinosas y bebidas saludables, condimentos tales como condimento líquido, salsa, salsa de soja, aliño, caldo de sopa líquido, mayonesa, miso y especias ralladas, productos alimenticios pastosos tales como mermelada, crema y pasta de chocolate, productos alimenticios líquidos, normalmente, productos alimenticios procesados líquidos tales como sopa líquida, alimentos cocinados, pepinillos y fideos cocidos, crudos o hervidos tales como fideos de trigo sarraceno, fideos de trigo y fideos chinos, arroz sin cocinar o hervido tal como arroz refinado, arroz acondicionado en agua y arroz libre de lavados, productos de arroz procesado tales como arroz hervido mezclado con pescado y verduras, arroz hervido junto con judías rojas y gachas de arroz, productos alimenticios con alto contenido en agua, normalmente condimentos en polvo tales como sopa en polvo y caldo de sopa en polvo, y productos alimenticios con bajo contenido en agua tales como normalmente verduras deshidratadas, granos de café, café en polvo, té tostado, productos de pastelería hechos de cereales, así como productos químicos sólidos y en disolución tales como productos químicos agrícolas e insecticidas, fármacos líquidos o pastosos, geles de belleza, cremas cosméticas, lociones lechosas, productos de peluquería, tintes para el cabello, champú, jabón y detergente.

### Ejemplos

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

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

30 Se pesó con precisión un gramo de la resina (A) de poliamida y se disolvió en 100 ml de ácido sulfúrico al 96% en masa a una temperatura de 20 a 30°C mientras se agitaba. Tras disolver completamente la resina de poliamida en el ácido, se tomaron rápidamente muestras de 5 cc de la disolución de poliamida resultante y se colocaron en un viscosímetro Canon Fenske. Tras dejar reposar el viscosímetro lleno con la disolución de poliamida en un horno a temperatura constante mantenido a 25°C durante 10 min., se midió el tiempo de goteo (t) de la disolución. También se midió el tiempo de goteo (t<sub>0</sub>) del ácido sulfúrico al 96% en masa solamente. Se calculó la viscosidad relativa de la resina (A) de poliamida a partir de los tiempos de goteo t y t<sub>0</sub> así medidos según la siguiente fórmula:

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

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

45 Se combinaron en seco juntos los respectivos gránulos de resina de la composición de resina de barrera, se cargaron en una prensa extrusora de doble husillo equipada con un husillo de tipo de amasado fuerte que tenía una sección de retención con elementos de amasado inverso, y luego se amasó y se extruyó a partir de la misma en condiciones que incluyeron una temperatura de 260°C, una producción de extrusión de 10 kg/h y una velocidad de rotación de 100 rpm para evaluar una estabilidad en extrusión de la composición de resina según las siguientes categorías.

50 a: Extruido de manera inestable;

b: Ligeramente inestable; y

c: Inestable.

55 (3) Moldeabilidad de artículo moldeado por inyección multicapa

Se cortó una parte cilíndrica de un envase moldeado por inyección multicapa para evaluar la uniformidad del grosor de una capa de la composición de resina de barrera según las siguientes categorías.

60 a: Grosor uniforme

b: Ligera irregularidad en el grosor; y

c: Irregularidad considerable en el grosor.

65

(4) Resistencia a la deslaminación



< Moldeado por inyección multicapa

5 Se cortó una parte cilíndrica de un envase moldeado por inyección multicapa en una pieza cortada en forma de anillo, y se desprendió la capa de la composición de resina de barrera en la pieza cortada de la capa exterior para evaluar el estado de deslaminación de la misma según las siguientes categorías.

a: Gran resistencia a la deslaminación con el desprendimiento;

10 b: Ligera resistencia a la deslaminación con el desprendimiento; y

c: Sin resistencia a la deslaminación con el desprendimiento.

15 < Moldeado por inyección estirado multicapa

Se colapsó el artículo moldeado por inyección estirado multicapa por su parte cilíndrica tres veces para observar el estado de deslaminación entre la capa de la composición de resina de barrera y la capa exterior a simple vista y evaluar el estado de deslaminación según las siguientes categorías.

20 a: Sin deslaminación;

b: Ligera deslaminación; y

c: Deslaminación considerable.

25 (5) Propiedad de barrera frente al oxígeno (permeabilidad al oxígeno)

30 Se midió la permeabilidad al oxígeno del envase moldeado por inyección a 23°C bajo una atmósfera tal en la que la humedad relativa dentro del envase era del 60% y la humedad relativa fuera del envase era del 50%, según la norma ASTM D3985. Se realizó la medición usando "OX-TRAN 10/50A" disponible de Modern Controls Corp.

(6) Resistencia térmica del artículo moldeado por inyección multicapa

35 Se llenó el envase moldeado por inyección multicapa con 20 ml de agua, o se llenó el envase moldeado por inyección estirado multicapa con 500 ml de agua. Tras taponarlo, se colocó el envase en un autoclave disponible de Tommy Industry, Co., Ltd., y se sometió a tratamiento de esterilización en autoclave a 90°C durante 30 min. Entonces, se observó el envase a simple vista para evaluar el grado de deformación del envase según las siguientes categorías.

40 a: Sin deformación;

b: Ligera deformación; y

c: Deformación considerable.

45 (7) Estado de dispersión en el artículo moldeado por inyección de una sola capa

50 Se cortó el envase moldeado por inyección de una sola capa resultante a lo largo de una sección del mismo, y se aplicó yodo diluido disponible de Tsukishima Yakuin Co., Ltd. a la sección del envase para teñir la poliamida en el mismo. Después, se observó el estado de dispersión de la poliamida en el material de resina del envase usando un microscopio. Se evaluó el estado de dispersión de la poliamida como "estado en capas" en el caso en el que la poliamida estaba dispersa en forma de una capa en una parte de capa de superficie del artículo moldeado, y como "estado granulado" en el caso en el que la poliamida estaba dispersa en forma de gránulos en su totalidad.

55 Procedimiento de producción A (producción de un artículo moldeado por inyección multicapa)

Usando una máquina de moldeo por inyección "modelo M200" (de tipo de cuatro inyecciones) disponible de Meiki Seisakusho Co., Ltd., se produjo un artículo moldeado por inyección de tres capas como una forma preliminar que tiene una longitud total de 95 mm, un diámetro exterior de 22 mm y un grosor de pared de 4,0 mm.

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

Temperatura del cilindro de inyección en el lado de piel: 240°C

65 Temperatura del cilindro de inyección en el lado de núcleo: 260°C

Temperatura de la resina en el trayecto de flujo dentro del molde: 260°C

Temperatura del agua de enfriamiento del molde: 15°C

5 Proporción de composición de resina de barrera en envase moldeado por inyección multicapa: el 20% en masa

Procedimiento de producción B (producción de un artículo moldeado por inyección estirado multicapa)

10 Se sometió la forma preliminar en forma del artículo moldeado por inyección de tres capas obtenido en el procedimiento de producción A anterior a moldeo por soplado con estiramiento biaxial usando una máquina de moldeo por soplado "modelo: LB-01" disponible de KRUPP CORPOLAST CORP., para producir un envase moldeado por inyección estirado de tres capas (botellas) que tenía la siguiente forma. Forma: longitud total: 223 mm; diámetro exterior: 65 mm; capacidad interna: 500 ml; estructura en capas: capa de propileno/ capa de resina de barrera/capa de propileno = 0,12 mm/0,06 mm/0,12 mm; forma del fondo: tipo champán.

15 (Condiciones del moldeo por soplado con estiramiento biaxial)

Temperatura de calentamiento de la forma preliminar: 160°C

20 Presión de soplado: 1,5 MPa

Procedimiento de producción C (producción de un envase moldeado por inyección multicapa)

25 Usando una máquina de moldeo por inyección "modelo M200" (de tipo de cuatro inyecciones) disponible de Meiki Seisakusho Co., Ltd., se produjo un artículo moldeado por inyección de tres capa como forma preliminar 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 de un artículo moldeado por inyección de tres capas)

30 Temperatura del cilindro de inyección en el lado de piel: 240°C

Temperatura del cilindro de inyección en el lado de núcleo: 260°C

Temperatura de la resina en el trayecto de flujo dentro del molde: 260°C

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

Proporción de composición de resina de barrera en envase moldeado por inyección multicapa: el 10% en masa

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

Se cargó un recipiente de reacción de 50 l con camisa equipado con un agitador, un condensador parcial, un refrigerador, un tanque de goteo y un tubo de entrada de gas nitrógeno con 14,2 kg (97,1 mol) de ácido adípico y 1,0 kg (6,2 mol) de ácido isoftálico que se pesaron de manera precisa previamente, y entonces se purgó completamente el interior del recipiente de reacción y se sustituyó con nitrógeno. Mientras se hacía fluir adicionalmente una pequeña cantidad de nitrógeno a través del recipiente de reacción, se fundió uniformemente el contenido en el mismo a 160°C para formar una suspensión espesa uniforme del ácido adípico y ácido isoftálico fundidos. Entonces, se añadieron mediante goteo de manera continua 14,0 kg (102,6 mol) de m-xililendiamina en la suspensión espesa obtenida a lo largo de 1 h con agitación. Durante el goteo, se elevó continuamente la temperatura interna del recipiente de reacción hasta 247°C. Se descargó el agua eliminada por destilación durante el goteo de la m-xililendiamina del sistema de reacción a través del condensador parcial y el refrigerador. Tras completar el goteo de la m-xililendiamina, se elevó la temperatura interna del recipiente de reacción hasta 260°C, a la que se continuó la reacción durante 1 h. Se retiró el polímero resultante en forma de hebras del recipiente de reacción a través de una boquilla acoplada a una parte inferior del mismo, se enfrió con agua y entonces se cortó en gránulos.

45 A continuación, se cargó un calentador de tipo tambor rotatorio hecho de acero inoxidable con los gránulos así obtenidos, y se hizo funcionar a una velocidad de rotación de 10 rpm. Entonces, se purgó completamente el interior del recipiente de reacción y se sustituyó con nitrógeno, y mientras se hacía fluir adicionalmente una pequeña cantidad de nitrógeno a través del recipiente de reacción, se elevó la temperatura dentro del sistema de reacción desde temperatura ambiente hasta 150°C. Cuando la temperatura dentro del sistema de reacción alcanzó 150°C, se redujo la presión del sistema de reacción hasta 1 Torr o menos, y se elevó adicionalmente la temperatura dentro del sistema de reacción hasta 210°C a lo largo de 110 min. Desde el momento en el que la temperatura dentro del sistema de reacción alcanzó 210°C, se continuó la reacción a la misma temperatura durante 180 min. Tras completarse la reacción, se terminó la reducción de la presión, y se disminuyó la temperatura dentro del sistema de reacción bajo un flujo de gas nitrógeno. Cuando se alcanzaron 60°C, se retiraron los gránulos del calentador, obteniendo de esta manera una resina de poliamida: A4. Como resultado, se confirmó que la resina de poliamida así

50 obtenida: A4, tenía una viscosidad relativa de 2,7 y un punto de fusión de 232°C.

55

60

65

Ejemplos 1 a 3 y ejemplos comparativos 1 a 3

5 Usando los materiales mostrados en la tabla 1, se produjo un envase moldeado multicapa (forma preliminar) que tenía una estructura en tres capas mediante el procedimiento de producción A anterior para evaluar la resistencia a la deslaminación, la propiedad de barrera al oxígeno y la resistencia térmica del mismo. Los resultados se muestran en la tabla 1. Mientras tanto, los envases moldeados multicapa obtenidos en los ejemplos comparativos 2 y 3 presentaban fácilmente deslaminación entre la capa de composición de resina de barrera y las capas adyacentes, y por tanto no se sometieron a evaluación de la propiedad de barrera al oxígeno y la resistencia térmica de los mismos.

Ejemplos 4 a 7 y ejemplos comparativos 4 y 5

15 Usando los materiales mostrados en la tabla 2, se produjo un envase moldeado estirado multicapa (botella) que tenía una estructura en tres capas mediante el procedimiento de producción B anterior para evaluar la resistencia a la deslaminación, la propiedad de barrera al oxígeno y la resistencia térmica del mismo. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 1

	Ejemplos			Ejemplos comparativos		
	1	2	3	1	2	3
Estructura del artículo moldeado por inyección multicapa (en 3 capas) (% en masa)						
Capa interior y capa exterior (poliolefina)						
C1 (NOVATEC PP-MG03E)	100	100	100	100	100	100
Capa intermedia (composición de resina de barrera)						
(Resina de poliamida)						
A1 (MX NYLON S6121)	40	50	40		100	
A2 (MX NYLON S6007)						
A3 (MX NYLON S6001)						80
A4 (ejemplo de producción 1)						
(Poliolefina modificada)						
B1 (MODIC AP-P502)	60	50	50			
B2 (MODIC AP-P565)						20
(Poliolefina)						
C2 (NOVATEC PP-M06A)			10	100		
Evaluación del artículo moldeado por inyección multicapa (en 3 capas)						
(4) Resistencia a la deslaminación	a	a	a	a	c	c
(5) Propiedad de barrera la oxígeno: permeabilidad al oxígeno (cc/botella·día·0,21 atm)	0,018	0,005	0,017	0,042	-	-
(6) Resistencia térmica	a	a	a	a	-	-

Tabla 2

	Ejemplos			Ejemplos comparativos		
	4	5	6	7	4	5
Estructura del artículo moldeado por inyección estirado multicapa (en 3 capas) (% en masa)						
Capa interior y capa exterior (poliolefina)						
C1 (NOVATEC PP-MG03E)	100	100	100	100	100	100
Capa intermedia (composición de resina de barrera)						
(Resina de poliamida)						
A1 (MX NYLON S6121)						5
A2 (MX NYLON S6007)						
A3 (MX NYLON S6001)						
A4 (ejemplo de producción 1)	60	40	20	10		
(Poliolefina modificada)						
B1 (MODIC AP-P502)						
B2 (MODIC AP-P565)	40	30	80	90		95
(Poliolefina)						
C1 (NOVATEC PP-MG03E)		30			100	

Evaluación del artículo moldeado por inyección estirado multicapa (en 3 capas)						
(4) Resistencia a la deslaminación	a	a	a	a	a	a
(5) Propiedad de barrera la oxígeno: permeabilidad al oxígeno (cc/botella·día·0,21 atm)	0,1	0,3	1,2	1,4	2,0	1,6
(6) Resistencia térmica	a	a	a	a	a	a

Mientras tanto, el significado de los símbolos que aparecen en las tablas 1 y 2 son tal como sigue.

(Resina de poliamida)

- 5 A1: Poliamida MXD6 que tiene una viscosidad relativa de 3,8 ("MX NYLON S6121" disponible de Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.; resina de poliamida producida a partir de m-xililendiamina y ácido adípico)
- 10 A2: Poliamida MXD6 que tiene una viscosidad relativa de 2,6 ("MX NYLON S6007" disponible de Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.; resina de poliamida producida a partir de m-xililendiamina y ácido adípico)
- A3: Poliamida MXD6 que tiene una viscosidad relativa de 2,1 ("MX NYLON S6001" disponible de Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.; resina de poliamida producida a partir de m-xililendiamina y ácido adípico)
- 15 A4: Resina de poliamida obtenida en el ejemplo de producción 1

(Polioléfina modificada)

- 20 B1: "MODIC AP-P502" (disponible de Mitsubishi Chemical Corp.; MFR = 1,3; densidad = 0,89)
- B2: "MODIC AP-P565" (disponible de Mitsubishi Chemical Corp.; MFR = 5,7; densidad = 0,89)

(Polioléfina)

- 25 C1: "NOVATEC MG03E" (polipropileno disponible de Nippon Polypro Co., Ltd.; polímero al azar; MFR = 30)
- C2: "NOVATEC PP-M06A" (homopolipropileno disponible de Nippon Polypro Co., Ltd.; MFR = 60)

**Aplicabilidad industrial**

- 30 Los artículos moldeados por inyección multicapa de la presente invención son excelentes en cuanto a la propiedad de barrera, resistencia a la deslaminación, resistencia térmica y aspecto, en particular, se evita que presenten deslaminación entre un capa de resina de barrera y capas adyacentes incluso cuando se exponen a impactos graves en el transporte o la caída de los mismos, pueden evitar la aparición de la deslaminación incluso aunque no estén formados en una forma tal que tengan menos partes irregulares y flexionadas, y por tanto muestran una gran libertad de diseño. Por tanto, los artículos moldeados por inyección multicapa se usan de manera adecuada como envases para alimentos líquidos tal como bebidas y sopas o para alimentos y fármacos que pueden someterse a tratamiento de esterilización en autoclave, etc.
- 35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Artículo moldeado por inyección con una estructura multicapa que comprende al menos una capa de una composición de resina de barrera que comprende una resina de poliamida que comprende una unidad constitutiva de diamina, un 70% en moles o más de la cual se deriva de m-xililendiamina, y una unidad constitutiva de ácido dicarboxílico, un 70% en moles o más de la cual se deriva de un ácido dicarboxílico que contiene un ácido dicarboxílico de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>,  $\alpha,\omega$ -lineal, alifático y un ácido isoftálico a una razón molar de desde 30:70 hasta 100:0;
- 10 caracterizado porque la composición de resina de barrera contiene (A) del 20 al 60% en masa de la resina de poliamida, (B) del 80 al 40% en masa de una poliolefina modificada; y (C) del 0 al 30% en masa de una poliolefina, y
- 15 la poliamida (A) tiene una viscosidad relativa de 2,5 o más medida a 25°C en ácido sulfúrico concentrado al 96% en masa como disolvente con una concentración de 1 g/100 ml.
2. Artículo moldeado por inyección según la reivindicación 1, en el que la poliolefina (B) modificada se obtiene modificando por injerto la poliolefina (C) con un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido del mismo.
- 20 3. Artículo moldeado por inyección según la reivindicación 1, teniendo el artículo una estructura multicapa en la que la capa de la composición de resina de barrera está intercalada entre capas (F) de resina termoplástica cada una hecha de una poliolefina.
- 25 4. Artículo moldeado por inyección según la reivindicación 1, estando el artículo en forma de un artículo moldeado por inyección estirado multicapa obtenido sometiendo un artículo moldeado por inyección multicapa a moldeo por soplado con estiramiento biaxial.