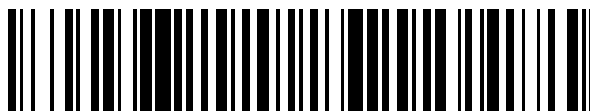


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 066**

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 07850092 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2098364**

54 Título: **Recipiente de multicapa que tiene una excelente propiedad de barrera al oxígeno**

30 Prioridad:

**27.12.2006 JP 2006352792**

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

**21.10.2013**

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 2 426 066 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 de multicapa que tiene una excelente propiedad de barrera al oxígeno

**Campo Técnico**

5 La presente invención se refiere a un recipiente de multicapa de resistencia térmica excelente, estando el recipiente de multicapa moldeado en masa fundida e incluyendo una capa intermedia que consiste en una composición de resina de barrera que absorbe oxígeno.

**Técnica Anterior**

10 Se usa una resina de barrera frente a oxígeno, tal como un copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH), como resina que tiene forma de capas sobre una capa de resina termoplástica, tal como una poliolefina, para formar un recipiente de multicapa (referido como Documento de Patente 1).

15 Se puede obtener un recipiente de multicapa que incluye una capa intermedia de resina de barrera frente a oxígeno, tal como un copolímero de etileno-alcohol vinílico, y que tiene forma de botella, copa o similar, por medio de moldeo en masa fundida, tal como moldeo por soplado directo, moldeo por inyección y moldeo en línea (un método en el que se moldea directamente una resina en masa fundida sometida a extrusión a partir de una boquilla con forma de T). No obstante, dicho recipiente de multicapa presenta el problema de provocar contracción térmica o similar, debido a su resistencia térmica inferior.

Documento de Patente 1: Solicitud de Patente Japonesa N°. de Publicación 2005-187808.

El documento EP1464482 describe materiales de multicapa que comprenden una capa de barrera frente a gas, intercalada entre capas de poliolefina, formados por medio de moldeo en fase sólida.

**20 Descripción de la Invención**

Un objeto de la presente invención es proporcionar un recipiente de multicapa de resistencia térmica excelente, estando moldeado el recipiente de multicapa en masa fundida e incluyendo una capa intermedia que consiste en una composición de resina de barrera que absorbe oxígeno.

25 La presente invención proporciona un recipiente de multicapa que comprende: una capa interna que incluye una resina de olefina; una capa externa que incluye una resina de olefina; y una capa intermedia proporcionada entre la capa interna y la capa externa y que consiste en una composición de resina de barrera que absorbe oxígeno, en la que la composición de resina de barrera que absorbe oxígeno incluye una resina obtenida por medio de mezcla de un polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados y un catalizador de oxidación con la resina de base. El recipiente de multicapa se moldea en masa fundida, mostrando el análisis térmico de una parte del cuerpo del  
30 recipiente que la cantidad de calor liberada durante la cristalización isotérmica tras aumentar la temperatura desde 30 °C hasta 130 °C a 100 °C/min es de 0,5 J/g o más, y mostrando el análisis térmico de una parte del cuerpo del recipiente que el tiempo transcurrido desde que se completa la reducción de temperatura desde 200 °C hasta 130 °C a 100 °C/min hasta la parte superior máxima de un perfil de cristalización isotérmica es más corto que el de un  
35 recipiente de multicapa en el que únicamente se usa una resina de base (resina de barrera frente a oxígeno) de una resina de barrera que absorbe oxígeno como capa intermedia.

El recipiente de multicapa de la presente invención hace posible obtener un recipiente de multicapa de resistencia térmica excelente y propiedades mejoradas de contracción térmica, estando el recipiente de multicapa moldeado en masa fundida e incluyendo una capa intermedia que consiste en una composición de resina de barrera que absorbe oxígeno, en la que la composición de resina de barrera que absorbe oxígeno incluye una resina obtenida por medio  
40 de mezcla de un polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados y un catalizador de oxidación con la resina de base.

Un recipiente de multicapa de la presente invención incluye una capa interna que incluye una resina de olefina, una capa externa que incluye una resina de olefina y una capa intermedia que consiste en una composición de resina de barrera que absorbe oxígeno, en la que la composición de resina de barrera que absorbe oxígeno incluye una resina  
45 obtenida por medio de mezcla de un polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados y un catalizador de oxidación con la resina de base.

Ejemplos de resinas de olefina incluyen: polietilenos (PE) tales como polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de media densidad (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-propileno; 1-  
50 polibuteno; un copolímero de etileno-1-buteno; un copolímero de propileno-1-buteno; un copolímero de etileno-propileno-1-buteno; un copolímero de etileno-acetato de vinilo; un copolímero de olefina iónica reticulada (ionómero); y uno de sus materiales mezclados.

Ejemplos de la resina de barrera frente a gas incluyen un copolímero de etileno-alcohol vinílico, una resina de

poliamida y una resina de poliéster. Estas resinas se pueden usar solas o en combinación de dos o más.

En la presente invención, se usa de manera deseable el copolímero de etileno-alcohol vinílico como resina que es particularmente excelente en cuanto a propiedades de barrera frente a oxígeno y componentes aromatizantes. Como copolímero de etileno-alcohol vinílico, se puede usar cualquier copolímero de etileno-alcohol vinílico públicamente conocido. Por ejemplo, se puede usar un copolímero saponificado obtenido por medio de saponificación de un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido de etileno de 20 a 60% en moles, en particular de 25 a 50% en moles, de manera que el grado de saponificación puede ser de 96% en moles o más, en particular de 99% en moles o más.

El copolímero saponificado de etileno-alcohol vinílico necesita tener un peso molecular suficiente para permitir que el copolímero saponificado forme una película. De manera general, el copolímero saponificado de etileno-alcohol vinílico tiene una viscosidad, de manera deseable, de 0,01 dL/g o más, de manera particularmente deseable de 0,05 dL/g o más, determinándose la viscosidad en una disolvente de mezcla con una proporción en peso de 85:15 de fenol con respecto a agua, a 30 °C.

Ejemplos de resina de poliamida incluyen: (a) una poliamida semi-aromática o alicíclica, alifática procedente de un componente de ácido dicarboxílico y un componente de diamina; (b) una poliamida procedente de un ácido aminocarboxílico o una lactama de un ácido aminocarboxílico; una de sus copoliamidas; y uno de sus materiales mezclados.

Ejemplos de componente de ácido dicarboxílico incluyen: un ácido dicarboxílico alifático que tiene 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 aromático dicarboxílico tal como ácido tereftálico o ácido isoftálico.

Mientras tanto, los ejemplos del componente de diamina incluyen: una alquilendiamina de cadena lineal o 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 o 1,12-diaminododecano; una diamina alicíclica tal como un bis(aminometil)ciclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano o 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, o en particular bis(4-aminociclohexil)metano, 1,3-bis(aminociclohexil)metano o 1,3-bis(aminometil)ciclohexano; y una diamina alifática-aromática tal como m-xililendiamina y/o p-xililendiamina.

Ejemplos del componente de ácido aminocarboxílico incluyen: un ácido aminocarboxílico alifático tal como, ácido  $\omega$ -aminocaproico, ácido  $\omega$ -aminooctanoico, ácido  $\omega$ -aminoundecanoico o ácido  $\omega$ -aminododecanoico; y un ácido aminocarboxílico aroma-alifático tal como ácido para-aminometilbenzoico o ácido para-aminofenilacético.

De estas poliamidas, se prefieren las poliamidas que contienen grupos xilileno, y sus ejemplos específicos incluyen: un homopolímero tal como poli-meta-xilileno adipamida, poli-meta-xilileno sebacamida, poli-meta-xilileno suberamida, poli-para-xilileno pimelamida o poli-meta-xilileno azelamida; un copolímero tal como una meta-xilileno/para-xilileno adipamida, un copolímero de meta-xilileno/para-xilileno pimelamida, un copolímero de meta-xilileno/para-xilileno sebacamida o un copolímero de meta-xilileno/para-xilileno azelamida; un copolímero obtenido por medio de 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)benzoceno, un ácido dicarboxílico aromático tal como ácido tereftálico, un lactama tal como  $\epsilon$ -caprolactama, un ácido  $\omega$ -aminocarboxílico tal como ácido 7-aminoheptanoico, un ácido aminocarboxílico aromático tal como ácido para-aminometil benzoico; o similares. En particular, se puede usar de manera apropiada 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 cuanto a propiedades de barrera frente a gas con respecto a otras resinas de poliamida, y de este modo son preferibles para conseguir el objeto de la presente invención.

Como para el caso de la poliamida de la presente invención, se prefiere una resina de poliamida que tiene una concentración de grupos amino terminales de 40 eq/10<sup>5</sup> g o más, en particular que tiene una concentración de grupos amino terminales que supera 50 eq/10<sup>6</sup> g, desde el punto de vista de evitar la degradación oxidativa de la resina de poliamida.

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 una estrecha relación una con la otra. De manera específica, cuando la concentración de grupos amino terminales de la resina de poliamida se encuentra dentro del intervalo anteriormente descrito que es relativamente elevada, se reduce la tasa de absorción de oxígeno hasta un valor de casi cero o próximo a cero. Por el contrario, si la concentración de grupos amino terminales de la resina de poliamida se encuentra por debajo del intervalo anteriormente descrito, la tasa de absorción de oxígeno de la resina de poliamida tiende a aumentar.

Estas poliamidas también necesitan tener pesos moleculares suficientes para permitir que las poliamidas formen películas, y su viscosidad relativa ( $\eta_{rel}$ ) determinada a una concentración de 1,0 g/dl en ácido sulfúrico y a una temperatura de 30 °C es, de manera deseable, de 1,1 o más, de forma particularmente deseable de 1,5 o más.

- 5 Ejemplos de la resina de poliéster incluyen el denominado poliéster de barrera frente a gas, que es un poliéster termoplástico procedente de un ácido dicarboxílico aromático tal como ácido tereftálico y ácido isoftálico y un diol tal como etilenglicol. El poliéster de barrera frente a gas contiene, en su cadena polimérica, un componente de ácido tereftálico (T) y un componente de ácido isoftálico (I) en una proporción molar de:

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

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

- 10 un componente de etilenglicol (E) y un componente de bis(2-hidroxietoxi)benceno (BHEB) en una proporción molar de:

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

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

Como BHEB, se prefiere 1,3-bis(2-hidroxietoxi)benceno.

- 15 Este poliéster necesita tener un peso molecular al menos suficiente para permitir que el poliéster forme una película, y de manera general el poliéster tiene una viscosidad intrínseca ( $\eta$ ) que, de manera deseable, es de 0,3 a 2,8 dl/g, de manera particularmente deseable de 0,4 a 1,8 dl/g, determinándose la viscosidad intrínseca en una disolvente de mezcla con una proporción en peso de 60:40 de fenol con respecto a tetracloroetileno a una temperatura de 30 °C.

- 20 También se puede usar una resina de poliéster formada principalmente por ácido de poliglicol, o una resina de poliéster obtenida por medio de mezcla de esta resina de poliéster con una resina de poliéster procedente del ácido dicarboxílico aromático descrito anteriormente y del diol descrito anteriormente.

La composición de resina de barrera que absorbe oxígeno incluye un polímero oxidable. En la presente memoria, el polímero oxidable representa un polímero que exhibe una función absorbedora de oxígeno por medio de oxidación.

- 25 El polímero oxidable es un polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados y el polímero oxidable se obtiene, por ejemplo, usando un polieno como monómero. Se pueden usar como polímero oxidable un homopolímero de un polieno, cuyos ejemplos apropiados incluyen dienos conjugados tales como butadieno e isopreno; o un copolímero aleatorio o de bloques de una combinación de dos tipos o más de los polienos anteriormente descritos o de una combinación del polieno anteriormente descrito con un monómero diferente del polieno, o similar. Entre los polímeros derivados de polienos, polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, caucho de nitrilo-butadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de cloropreno, caucho de etileno-propileno-dieno y similares resultan apropiados, no obstante, automáticamente, el polímero oxidable no se encuentra limitados a los mismos.

- 30 Además, el polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados preferentemente tiene un grupo funcional. Ejemplos del grupo funcional incluyen un grupo de ácido carboxílico, un grupo de anhídrido carboxílico, un grupo de éster de ácido carboxílico, un grupo amida de ácido carboxílico, un grupo epoxi, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo carbonilo y similares. El grupo de ácido carboxílico y el grupo de anhídrido carboxílico son particularmente preferidos desde el punto de vista de compatibilidad y similares. Estos grupos funcionales pueden estar ubicados en una cadena lateral de la resina o en posición terminal de la resina.

Ejemplos de monómero usado para introducir estos grupos funcionales incluyen monómeros insaturados etilénicos, que presentan uno de los correspondientes grupos funcionales anteriormente descritos.

- 40 Como monómero usado para introducir un grupo de ácido carboxílico o un grupo de anhídrido carboxílico en un polímero oxidable que tiene enlace etilénicos insaturados, de manera deseable se usa un ácido carboxílico insaturado o uno de sus derivados, y sus ejemplos específicos incluyen: un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado tal como un 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]hepto-2-en-5,6-dicarboxílico; un anhídrido de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -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]hepto-2-en-5,6-dicarboxílico.

- 50 La modificación de ácido del polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados se lleva a cabo usando el polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados como polímero de base, y por medio de copolimerización de injerto de un ácido carboxílico insaturado o uno de sus derivados hasta el polímero de base por medio del uso de medios conocidos de por sí. De manera alternativa, la modificación del polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados se puede producir por medio de copolimerización aleatoria del polímero oxidable anteriormente mencionado que tiene enlaces etilénicos insaturados y un ácido carboxílico insaturado o uno de sus

derivados.

5 Un polímero oxidable que tienen enlaces etilénicos insaturados y que tiene un grupo de ácido carboxílico o un grupo de anhídrido carboxílico particularmente apropiado desde el punto de vista de capacidad de dispersión hasta la resina de barrera frente a oxígeno es preferentemente una resina líquida que contiene un ácido carboxílico o uno de sus derivados en una cantidad para proporcionar un número de ácido de 5 KOH mg/g o más.

Cuando el contenido de ácido carboxílico insaturado o de uno de sus derivados se encuentra dentro del intervalo anteriormente descrito, el polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados se dispersa favorablemente en la resina de barrera frente a oxígeno, y la absorción de oxígeno también se lleva a cabo de manera suave.

10 Cuando el polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados se mezcla en el interior de la resina de barrera frente a oxígeno, 1 g del polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados es preferentemente capaz de absorber  $2 \times 10^3$  moles o más, en particular  $4 \times 10^3$  moles o más de oxígeno en presencia de un catalizador de metal de transición a una temperatura normal. En otras palabras, cuando la capacidad de absorción de oxígeno es el valor anteriormente descrito o más, no resulta necesario mezclar una gran cantidad del polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados en el interior de la resina de barrera frente a oxígeno con el fin de exhibir propiedades favorables de barrera frente a oxígeno. Por consiguiente, esto tiene no como resultado una reducción de la capacidad de procesamiento ni de la capacidad de moldeo de la composición de resina en cuyo interior se mezcla el polímero oxidable que tiene uniones etilénicas insaturadas.

20 El enlace doble carbono-carbono del polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados usado en la presente invención no se encuentra particularmente limitado. El doble enlace carbono-carbono puede estar ubicado en la cadena principal en forma de grupo vinileno, o puede estar ubicado en una cadena lateral en forma de un grupo vinilo. Brevemente, el doble enlace carbono-carbono únicamente requiere ser oxidable.

25 El polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados se encuentra presente preferentemente dentro del intervalo de 1 a 30% en peso, en particular de 3 a 20% en peso, con respecto a la composición de resina de barrera que absorbe oxígeno. Cuando la cantidad mezclada del polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados se encuentra dentro del intervalo anteriormente descrito, la capa que absorbe oxígeno resultante tiene una capacidad de absorción de oxígeno suficiente, y se puede mantener la capacidad de moldeo de la composición de resina.

La composición de resina de barrera que absorbe oxígeno incluye un catalizador de oxidación.

30 Ejemplos preferidos de catalizador de oxidación incluyen catalizadores de metal de transición que contiene un componente de metal del grupo VIII de la tabla periódica, tal como hierro, cobalto o níquel. Además, otros ejemplos incluyen catalizadores de metal 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 de este modo, resulta particularmente apropiado para lograr el objetivo de la presente invención.

El catalizador de metal de transición se usa generalmente en forma de sal de ácido inorgánico de baja valencia, una sal de ácido orgánico de baja valencia o una sal de complejo de baja valencia del metal de transición descrito anteriormente.

40 Ejemplos de sal de ácido inorgánico incluyen: haluros tales como cloruro; sales de oxiácido de azufre tales como sulfato; sales de oxiácido de nitrógeno tales como nitrato; sales de oxiácido de fósforo tales como fosfato; un silicato; y similares.

45 Mientras tanto, ejemplos de una sal de ácido orgánico incluyen un carboxilato, un sulfonato y un fosfonato. Un carboxilato es apropiado para conseguir el objeto de la presente invención, y sus ejemplos específicos incluyen sales de metal de transición de ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido isobutanóico, 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 petroselénico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquidónico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido sulfámico, ácido nafténico y similares.

55 Por otra parte, se usa un complejo con éster de  $\beta$ -ceto ácido o  $\beta$ -dicetona como complejo de metal de transición, y ejemplos de éster de  $\beta$ -ceto ácido o  $\beta$ -dicetona que se puede usar 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-acetil ciclohexanona, 2-benzoil ciclohexanona, 2-acetil-1,3-ciclohexanodiona, benzoil-p-clorobenzoilmetano, bis(4-metilbenzoil)metano, bis(2-hidroxibenzoil)metano, benzoilacetona, tri-benzoilmetano, diacetilbenzoilmetano, estearoilbenzoilmetano, palmitoilbenzoilmetano,

lauroilbenzoilmetano, dibenzoilmetano, bis(4-clorobenzoil)metano, bis(metilen-3,4-dioxibenzoil)metano, benzoilacetilfenilmetano, estearoil(4-metoxibenzoil)metano, butanoilcetona, diestearoilmetano, acetilacetona, estearoilacetona, bis(ciclohexanoil)metano, dipivaloilmetano y similares.

5 Generalmente, el contenido del polímero oxidable anteriormente mencionado es de 1 a 30% en peso, preferentemente de 2 a 30% en peso, con respecto al peso total de la composición de resina de barrera que absorbe oxígeno.

Generalmente, el contenido de catalizador de oxidación es de 100 a 1000 ppm, preferentemente de 200 a 500 ppm, en términos de la cantidad de metal, con respecto al peso total de la composición de resina de barrera que absorbe oxígeno.

10 En el recipiente de multicapa de la presente invención, la composición de barrera que absorbe oxígeno se usa como capa intermedia, lo que tiene como resultado una aceleración de la cristalización de las capas de olefina que son las capas interna y externa. Por consiguiente, se puede aumentar la resistencia térmica del recipiente de multicapa. La composición de resina de barrera que absorbe oxígeno usada en la capa intermedia puede ser un material mezclado de la resina de base y el polímero oxidable que tiene los enlaces etilénicos insaturados. De manera alternativa, la  
15 composición de resina de barrera que absorbe oxígeno usada en la capa intermedia puede ser la resina de base y el polímero oxidable que tienen los enlaces etilénicos insaturados que se encuentran unidos uno a otro. Además, se puede mezclar un tercer componente tal como un agente de nucleación para acelerar la cristalización, en el interior de la composición de resina de barrera que absorbe oxígeno.

20 El recipiente de multicapa de la presente invención se forma por medio de moldeo en masa fundida, y es tal que el análisis térmico de la parte de cuerpo del recipiente muestra que la cantidad de calor liberado durante la cristalización isotérmica después de que la temperatura haya aumentado desde 30 °C hasta 130 °C a 100 °C/min es de 0,5 J/g o más. Cuando la cantidad de calor liberado se encuentra dentro de dicho intervalo, se relaja la tensión de moldeo. Por consiguiente, se puede obtener un recipiente de multicapa que presenta una resistencia térmica excelente y que presenta una resistencia mejorada de contracción térmica. La cantidad anteriormente descrita de  
25 calor liberado es preferentemente de 0,5 a 2,0 J/g, más preferentemente de 0,5 a 1,6 J/g.

30 El recipiente de multicapa de la presente invención es tal que el análisis térmico de una parte de cuerpo del recipiente muestra el tiempo transcurrido desde que se completa la reducción de temperatura desde 200 °C hasta 130 °C a 100 °C/min hasta la parte superior máxima de un perfil de cristalización isotérmica es más corto que el de un recipiente de multicapa en el que únicamente se usa una resina de base (resina de barrera frente a oxígeno) de una resina de barrera que absorbe oxígeno como capa intermedia. Cuando el tiempo anteriormente descrito se hace más corto que el de un recipiente de multicapa en el que únicamente se usa la resina de base, se puede conseguir un grado de cristalización elevado en un corto período de tiempo. Por consiguiente, se puede obtener un recipiente de multicapa que presente una resistencia térmica excelente y que tenga una resistencia de contracción térmica mejorada. Preferentemente, el tiempo descrito anteriormente es de 0,0 a 3,0 minutos, más preferentemente de 0,0 a  
35 1,0 minutos.

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

40 Ejemplos de dicha resina adhesiva incluyen un polímero que incluye un ácido carboxílico, un anhídrido carboxílico o un ácido carboxílico en la cadena principal o en sus cadenas laterales a una concentración de 1 a 700 miliequivalentes (meq) por cada 100 g de resina, preferentemente de 10 a 500 meq por cada 100 g de resina.

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

45 Estas resinas adhesivas son útiles para el laminado por medio de co-extrusión, laminado de tipo sandwich o similares. También se puede usar una resina adhesiva termoestable de tipo isocianato o tipo epoxi.

50 Se puede seleccionar una estructura de capa en la cual se usa la composición de resina de barrera que absorbe oxígeno de la presente invención de forma apropiada, dependiendo del modo de uso y de la función requerida. En particular, se prefiere una estructura que tenga al menos una capa de barrera frente a oxígeno debido a que se puede mejorar el tiempo de vida de la capa de absorción de oxígeno.

En un cuerpo laminado en el que se use la composición de resina de barrera que absorbe oxígeno de la presente invención, preferentemente se mezcla un desodorante o un adsorbente para la oxidación de subproductos en el interior de la capa de absorción de oxígeno o una cualquiera de las otras capas, en particular una capa en el interior de la capa de absorción de oxígeno, con el fin de atrapar los subproductos generados en la absorción de oxígeno.

55 Ejemplos de desodorante y de adsorbente incluyen los conocidos de por sí. Específicamente, los ejemplos incluyen zeolita de origen natural, zeolita sintética, gel de sílice, carbono activado, carbono activado impregnado, arcilla

5 activada, óxido de aluminio activado, tierras 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 de soporte de amina. De estos, se prefiere la sílice porosa de soporte de amina desde el punto de vista de reactividad con aldehídos, que son subproductos de oxidación. Se prefiere la denominada zeolita de alto contenido de sílice, que tiene una proporción de sílice/alúmina elevada, desde el punto de vista de que exhibe propiedades excelentes para la absorción de varios subproductos de oxidación y es transparente.

10 La proporción de sílice/alúmina (proporción molar) de zeolita de alta contenido en sílice es preferentemente de 80 o más, más preferentemente de 90 o más, más preferentemente de 100 a 700. En determinadas condiciones de alta humedad, una zeolita con una proporción de sílice/alúmina baja tiene propiedades en las cuales la capacidad de absorción de los subproductos de oxidación se ve deteriorada. Por el contrario, en dichas condiciones de alta humedad, una zeolita con una proporción de sílice/alúmina elevada tiene propiedades que mejoran sus propiedades como envase para subproductos de oxidación. Por consiguiente, la zeolita con dicha proporción de sílice/alúmina elevada es particularmente eficaz cuando se usa en un envase para albergar contenidos que incorporan agua. Es necesario que los cationes intercambiados de zeolita de alto contenido de sílice sean de un tipo o de una combinación de dos o más tipos de: iones de metal alcalino tales como sodio, iones de litio o potasio; e iones de metal alcalino térreo tales como iones de calcio y magnesio. En este caso, se prefiere la zeolita de sílice que contiene al menos cationes de sodio como cationes intercambiados. Un ejemplo particularmente preferido de la zeolita de sílice es uno en el que sustancialmente todos los cationes intercambiados son iones de sodio.

20 Un recipiente de envase que emplea la estructura de multicapa de la presente invención resulta útil como recipiente capaz de evitar el deterioro de sabores de los contenidos debido al oxígeno.

25 Ejemplos de contenidos que se pueden envasar incluyen contenidos que se degradan fácilmente en presencia de oxígeno no alcohólicas suaves carbonatadas, té oolong y té verde, alimentos tales como fruta, frutos secos, verduras, productos cárnicos, alimentos para bebés, café, mermelada, mayonesa, salsa de tomate, aceite comestible, aliños, distintos tipos de salsas, alimentos cocidos en soja o similar, y productos lácteos; otros contenidos tales como medicinas, productos cosméticos y gasolina; y similares. No obstante, los contenidos que se pueden envasar no se encuentran limitados a los citados.

### Ejemplos

30 Se describe más la presente invención sobre la base de los Ejemplos siguientes; no obstante, la presente invención no se encuentra limitada a estos Ejemplos.

#### 1. Métodos de Determinación

##### (1) Cantidad de Calor Liberado durante la Cristalización Isotérmica tras el Aumento de Temperatura

35 Se cortó un pedazo de la parte del cuerpo de un recipiente de multicapa preparado. Se calentó la parte desde 30 °C hasta 130 °C a una tasa de 100 °C/min y se mantuvo durante 30 minutos, por medio del uso de un calorímetro de barrido diferencial de medición (DSC6220: fabricado por Seiko Instruments Inc.) para determinar la cantidad de calor liberado durante la cristalización isotérmica.

##### (2) Tiempo Transcurrido desde que se Completa la Reducción de Temperatura hasta la Parte Superior Máxima en el Perfil de Cristalización Isotérmica

40 Se cortó un pedazo de la parte del cuerpo de un recipiente de multicapa formado únicamente por medio del uso de una resina de base como capa intermedia. Se calentó la parte desde 30 °C hasta 230 °C a una tasa de 100 °C/min, se mantuvo durante 5 minutos, se enfrió hasta 130 °C a una tasa de 100 °C/min, y se mantuvo durante 30 minutos, por medio del uso de un calorímetro de barrido diferencial de medición DSC (DSC6220: fabricado por Seiko Instruments Inc.). De este modo, se llevó a cabo la cristalización isotérmica.

45 Se encontró que el tiempo desde el instante en el que dio comienzo la cristalización isotérmica a 130 °C hasta el instante de la parte superior máxima en el que la cantidad de calor liberado fue máxima fue de 4,43 minutos en el perfil obtenido, tiempo que se usó como valor estándar (Ejemplo Comparativo 1).

#### 2. Evaluación [Resistencia Térmica]

50 Se midió el peso (cc) (V1) de un recipiente de multicapa preparado lleno con agua destilada a 25 °C. Posteriormente, se vació el recipiente. Posteriormente, se llenó el recipiente con agua destilada en ebullición a 100 °C. Tras completar la contracción del recipiente de multicapa, se pesó (cc) (V2). Posteriormente, se calculó el cambio en la cantidad de llenado (V1-V2)/V1 debido a la contracción térmica anteriormente mencionada en forma de proporción de cambio en peso.

## Ejemplo 1

Se mezclaron pellas de una resina de base (resina de barrera frente a oxígeno) fabricada a partir de una resina copolimérica de etileno-alcohol vinílico (copolimerizada 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) por medio del uso de un tambor giratorio. Por consiguiente, se unieron de manera uniforme 350 ppm de neodecanoato de cobalto en términos de contenido de cobalto a la superficie de las pellas de resina de base anteriormente descritas.

A continuación, se usó un dispositivo de extrusión de doble husillo (TEM-35B: TOSHIBA MACHINE CO., LTD) equipado con una boquilla de cordón en su parte exterior para preparar pellas de composición de resina de barrera que absorbe oxígeno. Se operó el dispositivo de extrusión de doble husillo a una velocidad de revolución de husillo de 100 rpm y se evacuó a través de una purga de bajo vacío. En el dispositivo de extrusión, se añadieron 50 partes en peso de polibutadieno modificado con anhídrido maleico que tenía un número de ácido de 40 g de KOH/g (M-2000-20: Nippon Petrochemicals Co., Ltd.) gota a gota por medio del uso de un dispositivo de alimentación de líquidos sobre 950 partes en peso de la resina de base con cobalto unido a la misma, y posteriormente se formaron cordones a una temperatura de moldeo de 200 °C. De este modo, se prepararon pellas de composición de resina de barrera que absorbe oxígeno.

A continuación, se pusieron resina de polipropileno (EC9J: Japan Polypropylene Corporation); una resina adhesiva (ADMER QF551, Mitsui Chemicals, Inc.); y las pellas de composición de resina de barrera que absorbe oxígeno en el interior de un dispositivo de extrusión con boquilla en forma de T para preparar una lámina formada por cinco capas usando tres tipos de resina.

La estructura y espesor de las capas fueron los siguientes: capa de polipropileno (557  $\mu\text{m}$ )/capa de resina adhesiva (24  $\mu\text{m}$ )/capa de composición de resina de base que absorbe 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 es 1200  $\mu\text{m}$ .

Se cortó una pieza cuadrada de 30 cm de lámina de multicapa, y se calentó con un dispositivo de calentamiento de infrarrojo lejano a 180 °C que es una temperatura no menor que el punto de fusión (160 °C) de polipropileno que forma las capas interna y externa de la lámina. Posteriormente, se moldeó la lámina en masa fundida por medio de uso de una máquina de conformación de presión asistida con vacío para formar un recipiente de multicapa con una proporción de extracción H/D de 0,8 y un volumen interno en estado completamente lleno de 180 ml.

El recipiente de multicapa formado de este modo se sometió a determinación de la cantidad de calor liberado durante la cristalización isotérmica después de haber aumentado la temperatura y el tiempo transcurrido desde que se completa la reducción de temperatura hasta la parte superior máxima del perfil de cristalización isotérmica, y se evaluó la resistencia térmica del recipiente de multicapa.

## Ejemplo Comparativo 1

Se preparó un recipiente de multicapa de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se la capa intermedia estaba formada únicamente por la resina de base. A continuación, se sometió el recipiente de multicapa a la determinación anteriormente descrita y a evaluación.

## Ejemplo Comparativo 2

Se calentó la lámina de multicapa obtenida en el Ejemplo 1 hasta 148 °C que es una temperatura menor que el punto de fusión (160 °C) del polipropileno que forma las capas interna y externa, posteriormente se formó una fase sólida por medio del uso de una máquina de moldeo de presión-asistida por vacío-clavija para formar un recipiente de multicapa con una proporción de extracción H/D de 1,6 y un volumen interno en estado completamente lleno de 200 ml. Posteriormente, se sometió el recipiente de multicapa a evaluación y determinación anteriormente descrita.

## Ejemplo Comparativo 3

Se formó en fase sólida un recipiente de multicapa de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 2, exceptuando que la capa intermedia estuvo formada únicamente por la resina de base y se fijó la temperatura de calentamiento en 138 °C. Posteriormente, se sometió el recipiente de multicapa a la evaluación y determinación anteriormente mencionada.

La Tabla 1 muestra los resultados de la determinación y los resultados de la evaluación. Como resulta evidente a partir de la Tabla 1, el recipiente de multicapa de la presente invención experimenta menos contracción térmica y presenta una resistencia térmica excelente, aunque se encuentra moldeado en masa fundida. En particular, el recipiente de multicapa moldeado en masa fundida se usa generalmente en aplicaciones que implican tratamientos térmicos tales como esterilización. Por tanto, el recipiente de multicapa de la presente invención se convierte en apropiado para dichas aplicaciones.



Tabla 1

	Parte Determinada	Estructura de Capa	Temperatura de moldeo (°C)	Proporción de extracción (H/D)	Volumen interno en estado completamente lleno (ml)	Calor liberado durante la cristalización isotérmica tras el aumento de temperatura (J/g)	Tiempo transcurrido desde que se completa la reducción de temperatura hasta la parte superior máxima en el perfil de isocristalización (min)	Evaluación (resistencia térmica)	
								Proporción de cambio de peso (%)	
Ejemplo 1	Parte de cuerpo	PP/adhesivo/material que absorbe oxígeno/adhesivo/PP	180° C	0,8	180	0,52	0,89	0,6	
Ejemplo Comparativo 1	Parte de cuerpo	PP/adhesivo/resina de base/adhesivo/PP	180° C	0,8	180	1,59	4,43	2,0	
Ejemplo Comparativo 2	Parte de cuerpo	PP/adhesivo/material que absorbe oxígeno/adhesivo/PP	148° C	1,6	200	0,13	3,34	7,1	
Ejemplo Comparativo 3	Parte de cuerpo	PP/adhesivo/resina de base/adhesivo/PP	138° C	1,6	200	0,03	4,53	9,7	

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Un recipiente de multicapa que comprende:
- una capa interna que incluye una resina de olefina;
  - una capa externa que incluye una resina de olefina; y
- 5 una capa intermedia proporcionada entre la capa interna y la capa externa y que consiste en una composición de resina de barrera que absorbe oxígeno, en la que la composición de resina de barrera que absorbe oxígeno incluye una resina obtenida por medio de mezcla de un polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados y un catalizador de oxidación con la resina de base, en el que
- el recipiente de multicapa se moldea en masa fundida,
- 10 un análisis térmico de la parte de cuerpo del recipiente muestra que la cantidad de calor liberado durante la cristalización isotérmica después de aumentar la temperatura desde 30 °C hasta 130 °C a 100 °C/min es de 0,5 J/g o más, y el tiempo transcurrido desde que se completa la reducción de temperatura desde 200 °C hasta 130 °C a 100 °C/min hasta la parte superior máxima del perfil de cristalización isotérmica es más corto que el de un recipiente de multicapa en el que únicamente se usa una resina de base (resina de barrera frente a oxígeno) de una resina de
- 15 barrera que absorbe oxígeno como capa intermedia.
2. - El recipiente de multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de resina de barrera que absorbe oxígeno, la resina de base y el polímero oxidable que tiene enlaces etilénicos insaturados están unidos unos a otros.
- 20 3.- El recipiente de multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la resina de base es una resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico.