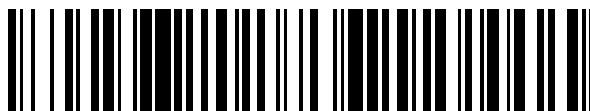


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 726**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/00** (2006.01)

**B32B 27/28** (2006.01)

**B65D 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2011 E 11841410 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 2641735**

54 Título: **Recipiente de plástico de varias capas**

30 Prioridad:

**18.11.2010 JP 2010258277**

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

**13.07.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ISHIHARA, TAKAYUKI;  
TASHIRO, YUUKI y  
MORI, KOTA**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 540 726 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 plástico de varias capas

**5 Campo de la técnica**

Esta invención se refiere a un recipiente de plástico de varias capas que tiene, como capa intermedia, una capa (capa intermedia adhesiva) de una mezcla de un copolímero de etileno-alcohol vinílico (en lo sucesivo, a menudo denominado copolímero EVOH) y una resina de anhídrido maleico-olefina modificada (en lo sucesivo, a menudo denominada resina MAMO) y, específicamente, a un recipiente de plástico de varias capas utilizado para embalaje.

**Técnica anterior**

Las resinas de poliolefina tales como resinas de polietileno y polipropileno y poliéster, como la representada por un tereftalato de polietileno, tienen propiedades excelentes tales como conformabilidad, transparencia, resistencia mecánica y resistencia contra los productos químicos y, por lo tanto, se han utilizado como materiales de embalaje tales como películas, láminas y botellas en diversos campos.

El copolímero EVOH (producto saponificado de un copolímero de etileno-acetato de vinilo de un grado de saponificación cercano al 100 %) se ha conocido como una resina que tiene una excelente propiedad de barrera contra el oxígeno. En el campo de los materiales de embalaje, en particular, se han usado ampliamente estructuras de varias capas utilizando la resina de poliolefina o la resina de poliéster como las capas interna y externa, y usando el copolímero de EVOH como la capa intermedia (capa de barrera frente al oxígeno).

En los últimos años, además, como estructura que tiene una propiedad excelente de barrera frente al oxígeno, también se ha puesto en uso práctico una estructura de varias capas que tiene, como capa intermedia (capa de barrera frente al oxígeno), una capa de una resina absorbente de oxígeno obtenida dispersando, en el copolímero EVOH, los componentes de absorción de oxígeno, incluido un componente orgánico oxidante de un polímero basado en etileno que contiene un grupo insaturado (por ejemplo, polibutadieno, etc.) y un componente catalítico de metal de transición tal como hierro o cobalto entre las capas interna y externa (por ejemplo, véase el documento de patente 1).

En el presente documento, a pesar de su excelente propiedad de barrera frente al oxígeno, el copolímero EVOH tiene una propiedad mala de adhesión a otras resinas. Por lo tanto, es necesario formar una capa adhesiva al lado de la capa que contiene el copolímero de EVOH. Haciendo referencia, por ejemplo, a la estructura de varias capas que tiene una capa de resina absorbente de oxígeno se propone en el documento de patente 1, el copolímero EVOH se utiliza como un miembro base de resina de la capa de resina absorbente de oxígeno y, además, las capas del copolímero EVOH están formadas en ambos lados de la capa de resina absorbente de oxígeno con el fin de compensar una disminución en la capacidad de absorción de oxígeno (disminución de la propiedad de barrera frente al oxígeno) debido al envejecimiento de la capa de resina absorbente de oxígeno. En el presente documento, la capa del copolímero EVOH se ha adherido a las capas interna y externa a través de capas adhesivas. Para utilizar el copolímero EVOH como se ha descrito anteriormente, es necesario formar capas adhesivas que no son realmente necesarias para mejorar la función de los materiales de embalaje haciendo que, por lo tanto, la estructura de capas sea compleja y, además, que se necesite una extrusora para formar las capas adhesivas, lo que tiene como resultado un aumento de los costes de producción. Por lo tanto, se ha instado a mejorar los problemas anteriores.

Como material de embalaje que resuelve los problemas anteriores, un documento de patente 2 propone una estructura de varias capas que tiene una capa intermedia de una mezcla del copolímero EVOH y la resina de poliéster.

**Documentos de la técnica anterior**

Documentos patente:

Documento de patente 1: JP-A-2007-320576  
Documento de patente 2: Patente japonesa N° 3788442

El documento EP 2098364 describe un recipiente de varias capas con la capa de barrera de EVOH y una capa adhesiva hecha de MAMO y copolímero de etileno-acetato de vinilo.

**Resumen de la invención****Problema que ha de resolver la invención**

La estructura de varias capas propuesta en el documento de patente 2 tiene la ventaja de que la capa intermedia de la mezcla del copolímero EVOH y la resina de poliéster por sí misma tiene la propiedad de barrera frente al oxígeno

y la propiedad de adherirse obviando la necesidad de formar cualquier capa adhesiva especial. Sin embargo, la capa intermedia presenta una excelente adhesividad a las capas interna y externa solo cuando una resina de poliéster tal como tereftalato de polietileno se utiliza como las capas interna y externa, pero casi no exhibe adhesividad a las capas interna y externa cuando se utiliza una resina de olefina como las capas interna y externa que permitan la aparición de deslaminación. Después de todo, por lo tanto, se hace necesario en este caso para formar capas adhesivas.

Mediante la aplicación de los medios propuestos en el documento de patente 2, además, puede idearse para formar una capa intermedia de una mezcla del copolímero EVOH y la resina de poliolefina. Sin embargo, el copolímero EVOH y la resina de poliolefina son muy poco compatibles entre sí, y es difícil que se dispersen homogéneamente el copolímero EVOH en la mezcla y, por lo tanto, es difícil de utilizar plenamente la excelente propiedad de barrera frente al oxígeno poseída por el copolímero EVOH. Además, si el copolímero EVOH se utiliza en grandes cantidades en un intento de realizar su excelente propiedad de barrera frente al oxígeno, disminuye la adhesividad a las capas interna y externa (capas de resina de poliolefina). Por lo tanto, los medios anteriores no se pueden aplicar cuando se intenta formar las capas interna y externa mediante el uso de la resina de poliolefina.

El presente solicitante ha descubierto, además, que cuando una mezcla del copolímero EVOH y la resina MAMO que es un adhesivo ampliamente utilizado se utiliza en forma de una capa intermedia, se obtienen no solo una excelente propiedad de barrera frente al oxígeno, sino también una excelente adhesividad a las capas interna y externa de la resina de poliolefina si los dos componentes anteriores se distribuyen de modo que se forme una interfaz viva y presentaron una solicitud de patente (PCT / JP2011 / 058376). A saber, la estructura de varias capas propuesta en esta solicitud de PCT tiene una ventaja de impedir la deslaminación de la capa que contiene el copolímero EVOH debido a su mezcla con la resina MAMO en una cantidad tal que no altera la propiedad de barrera frente al oxígeno del copolímero EVOH. En la formación de la estructura de varias capas, sin embargo, se hace necesario expresar numéricamente la distribución de contraste del copolímero EVOH y la resina MAMO que es un adhesivo utilizado ampliamente en la mezcla de los mismos que está formando la capa intermedia y ajustar la distribución de contraste para que esté en un intervalo predeterminado. Por lo tanto, se hace necesario usar un software especial para el análisis de la imagen y se desea una mejora adicional, ya que no es fácil determinar las condiciones de producción para satisfacer las propiedades predeterminadas.

Es, por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un recipiente de plástico de varias capas que exhibe una excelente propiedad de barrera frente al oxígeno del copolímero de EVOH en un grado suficiente sin la necesidad de proporcionar una capa de adhesivo especial. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un recipiente de plástico de varias capas que, incluso cuando se utiliza una resina de poliolefina para formar las capas interna y externa, no solo permite que el copolímero EVOH se use eficazmente como la capa intermedia, sino que también hace que sea muy fácil establecer las condiciones para la satisfacción de las propiedades predeterminadas.

#### **Medios para resolver los problemas:**

Los presentes inventores han llevado a cabo experimentos relativos ampliamente la estructura de capas donde se formó la capa de una mezcla de un copolímero EVOH y una resina MAMO adyacente a una capa de barrera frente al oxígeno que contenía el copolímero EVOH como una matriz, han descubierto que la adhesividad entre la capa de la mezcla y la capa de barrera frente al oxígeno se puede mejorar en gran medida mediante el uso, como la resina MAMO, una resina MAMO de alta MFR que tiene una alta fluidez y una resina MAMO de MFR bajo que tiene fluidez baja en cantidades tales que no perjudicará a la excelente propiedad de barrera contra el oxígeno del copolímero EVOH, y, así, han completado la presente invención.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un recipiente de plástico de varias capas que comprende una capa de barrera frente al oxígeno de un copolímero de EVOH que sirve como una matriz y una capa intermedia adhesiva de una mezcla de un copolímero EVOH y una resina MAMO adyacente entre sí entre una capa interna y una capa externa, donde:

tanto el copolímero EVOH utilizado para formar la capa de barrera frente al oxígeno y el copolímero EVOH usado para formar la capa intermedia adhesiva tiene un contenido de etileno de 20 a 60 % en moles; y la capa intermedia adhesiva contiene el copolímero de EVOH y la resina Mamo en una relación en peso de 4 a 8:2, y contiene, como la resina MAMO, un componente de MFR alto que tiene un MFR a 190 °C de 100 a 500 g / 10 min y un componente de MFR bajo que tiene un MFR a 190 °C de 2 a 90 g / 10 min.

En el recipiente de plástico de varias capas de la presente invención, se desea que:

- (1) La capa intermedia adhesiva contiene, como la resina MAMO, el componente de MFR alto y el componente de MFR bajo en una relación en peso de 1:9 a 7:3;
- (2) La resina MAMO que comprende el componente de MFR alto tiene una relación de modificación con ácido en una gama de 0,3 a 5,0 %;
- (3) La resistencia a la peladura de la capa intermedia adhesiva en una parte del cuerpo del recipiente no es menor que 1 N / 15 mm;

- (4) La capa intermedia adhesiva contiene, en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso, el copolímero EVOH que tiene un contenido de etileno de no menos de 80 % en moles; y  
(5) Al menos la capa interna o la capa externa se forma utilizando una resina de olefina.

## 5 Efectos de la invención

El recipiente de plástico de la presente invención tiene una estructura de capa básica donde se forma una capa de barrera frente al oxígeno de un copolímero EVOH que sirve como una matriz y una capa intermedia adhesiva de una mezcla de un copolímero EVOH y una resina MAMO adyacentes entre sí entre la capa interna y la capa externa, y los copolímeros EVOH utilizados para formar la capa de barrera frente al oxígeno y la capa intermedia adhesiva son ambos de tales grados que se utilizan como resinas de barrera frente al oxígeno en el campo de los materiales de embalaje y, en términos concretos, tienen un contenido de etileno en una gama de 20 a 60 % en moles. En el presente documento, una característica especialmente importante reside en el punto siguiente.

Es decir, una característica distinguida reside en que la resina MAMO mezclada con el copolímero EVOH en la capa intermedia adhesiva contiene un componente de MFR alto que tiene un MFR a 190 °C de 100 a 500 g / 10 min y un componente de MFR bajo que tiene un MFR a 190 °C de 2 a 90 g / 10 min. Al usar el componente de MFR alto y el componente de MFR bajo en combinación en cantidades tales que no alteren la propiedad de barrera frente al oxígeno de los copolímeros EVOH, se permite mejorar considerablemente la adhesividad entre la capa de barrera frente al oxígeno que utiliza el copolímero EVOH como la matriz y la capa intermedia de adhesivo de la mezcla. Además, la capa intermedia adhesiva presenta una excelente adhesividad a la resina de olefina, también, lo que, por tanto, hace posible prevenir eficazmente la deslaminación incluso en el caso de que al menos la capa interna o la capa externa se forma mediante el uso de la resina de olefina.

El hecho de que, con el uso de la resina MAMO de un MFR alto y la resina MAMO de un MFR bajo en combinación de acuerdo con la presente invención, la capa intermedia adhesiva exhibe una propiedad de adhesión alta a la capa adyacente e barrera frente al oxígeno vecino que contiene el copolímero EVOH se descubrió como un fenómeno como resultado de la experimentación extensa. Aunque las razones no se han aclarado todavía, los presentes inventores suponen que es como se describe a continuación.

Es decir, la adhesividad entre la capa de barrera frente al oxígeno y la capa intermedia adhesiva en el recipiente de plástico de varias capas se mejora más por la afinidad entre los copolímeros EVOH contenidos en las dos capas y por la formación de un enlace de hidrógeno entre un grupo de ácido carboxílico poseído por la resina MAMO en la capa intermedia adhesiva y un grupo OH poseído por el copolímero EVOH en la capa de barrera frente al oxígeno.

En el presente documento, el recipiente de plástico de varias capas se produce mediante la formación de una preforma que tiene una estructura de varias capas correspondiente al recipiente mediante conformado de extrusión o conformado de inyección, y sometiendo la preforma obtenida a un conformado secundario (conformado en fusión o conformado en fase sólida). En la capa intermedia adhesiva formada de este modo, por lo general, la resina MAMO se distribuye homogéneamente. Por lo tanto, la mayoría de los grupos de ácido carboxílico de la resina MAMO se consumen mediante la formación de enlaces de hidrógeno con los grupos OH del copolímero EVOH en la capa intermedia adhesiva, y muy pocos grupos de ácido carboxílico se dejan para la formación del enlace de hidrógeno con los grupos OH del copolímero EVOH en la resina adyacente de barrera frente al oxígeno. Por lo tanto, la adhesividad no se mejora tanto por el último enlace de hidrógeno.

En la presente invención, que utiliza la resina MAMO de un MFR alto y la resina MAMO de un MFR bajo, sin embargo, el componente de MFR alto que tiene una alta fluidez se distribuye en el lado de la interfaz del mismo hacia la capa adyacente y el componente de MFR bajo se distribuye dentro de la capa debido a su fusión y fluido en el momento de la formación de una preforma. Es decir, con el uso de los dos tipos de resinas MAMO que tienen una fluidez diferente, la resina MAMO se distribuye en una cantidad predeterminada en la capa intermedia adhesiva sobre el lateral de la interfaz de la misma hacia la capa adyacente lo que, por tanto, hace posible asegurar la cantidad de los grupos de ácido carboxílico de la resina MAMO que se puede consumir para formar el enlace de hidrógeno con los grupos OH del copolímero EVOH en la capa de barrera frente al oxígeno y, por tanto, para conseguir una adhesividad elevada entre la capa de barrera frente al oxígeno que contiene el copolímero EVOH y la capa intermedia adhesiva adyacente a la capa de barrera frente al oxígeno. Si se describe adicionalmente, la resina MAMO de la MFR alto tiene una relación de modificación con ácido mayor que el de la de MFR bajo o, en otras palabras, contiene más grupos de ácido carboxílico. Presumiblemente, por lo tanto, con la ayuda de un contenido mayor de los grupos de ácido carboxílico, la resina MAMO de MFR alto forma muchos enlaces de hidrógeno que contribuye a la mejora de la adhesividad que permite obtener una mayor adhesividad.

En la presente invención, además, la resina MAMO del MFR alto está muy distribuida en la capa intermedia adhesiva en el lado de la interfaz de la misma a la capa adyacente. Por tanto, en el caso de que se forme al menos una de la capa interna y la capa externa usando la resina de olefina, la adhesividad a la capa interna y la capa externa se puede mejorar disponiendo la capa interna o la capa externa de la resina de olefina en el lado de una interfaz de la capa intermedia adhesiva.

De acuerdo con la presente invención, se presta atención al MFR de la resina MAMO que se usa para formar la capa intermedia adhesiva y la mejora en la fuerza de adhesión entre las capas se observa fijando un simple medio o condición de uso de la resina MAMO del MFR alto y la resina MAMO del MFR bajo en combinación. Por tanto, la invención se puede poner en práctica muy fácilmente sin depender de medios tales como análisis de imágenes mediante el uso de un software especial.

### Modo para llevar a cabo la invención

El recipiente de plástico de varias capas de la presente invención tiene una capa interna y una capa externa. Entre la capa interna y la capa externa se disponen, como capa intermedia, una capa de barrera frente al oxígeno y una capa intermedia adhesiva adyacentes entre sí.

<Capas interna y externa>

En la presente invención no hay una limitación especial de las resinas para formar las capas interna y externa, y se pueden usar varios tipos de resinas termoplásticas para formar las capas interna y externa. Específicamente, desde el punto de vista del uso como materiales de embalaje, se pueden usar poliésteres termoplásticos tales como tereftalato de polietileno naftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno y naftalato de polibutileno que ya se han usado de forma favorable específicamente en este campo. Entre ellos, la resina de poliolefina es particularmente preferida. Cuando las capas interna y externa se forman usando la resina de poliolefina, la presente invención hace posible usar de forma eficaz una propiedad excelente de la barrera frente al oxígeno del copolímero EVOH que casi no tiene adhesividad a la resina de poliolefina sin la necesidad de ninguna capa adhesiva especial o sin acompañarse de una inconveniencia como la deslaminación. A saber, un excelente efecto de la presente invención se exhibe en un grado máximo en particular cuando se utiliza la resina de poliolefina.

Como la resina de poliolefina anterior, se puede ilustrar polietilenos tales como polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno lineal de muy baja densidad (LULDPE); así como polipropileno, copolímero de etileno-propileno, copolímero de polibuteno-1, copolímero de etileno-buteno-1, copolímero de propileno-buteno-1, copolímero de etileno-propileno-buteno-1, copolímero de etileno-acetato de vinilo y copolímero de olefina reticulada iónicamente (ionómero).

Las diversas resinas mencionadas anteriormente para formar las capas interna y externa pueden ser las del grado de extrusión o el grado de inyección que se han usado hasta ahora en el campo de los materiales de embalaje.

En el presente documento, la capa interna y la capa externa no tienen que formarse utilizando el mismo tipo de resina. Por ejemplo, la capa externa se puede formar mediante el uso de la resina de poliéster mencionada anteriormente y la capa interna se puede formar mediante el uso de la resina de poliolefina, de forma rutinaria. Según se requiera, además, las capas interna y externa se pueden mezclar con un agente lubricante, un agente de reformado, un pigmento, un absorbedor de rayos ultravioleta y similares.

<Capa de barrera frente al oxígeno>

La capa de barrera frente al oxígeno proporcionado como capa intermedia entre la capa interna y la capa externa comprende el copolímero EVOH como la matriz. Hasta ahora, como el copolímero EVOH se utiliza como la matriz, la capa de barrera frente al oxígeno puede ser una capa de solo el copolímero EVOH o puede ser una capa del copolímero EVOH donde se dispersa un componente absorbente de oxígeno.

El copolímero EVOH utilizado como la matriz se ha conocido ampliamente por sí mismo y es el uno de un grado que se ha utilizado como una resina de barrera frente al oxígeno en el campo de los materiales de embalaje.

En términos concretos, preferentemente se usa un producto saponificado de un copolímero obtenido por saponificación de un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido de etileno de 20 a 60 % en moles y, específicamente, de 25 a 50 % en moles cuyo grado de saponificación de los mismos no es menos del 96 % en moles y, en concreto, no inferior al 99 % en moles. El copolímero EVOH (producto saponificado del copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un grado de saponificación cercano al 100 %) deberá tener un peso molecular lo suficientemente grande para formar una película y normalmente se desea que tenga una viscosidad intrínseca de no menos de 0,01 dl/g y, específicamente, no menos de 0,05 dl/g medido a 30 °C en un disolvente mixto de fenol y agua en una proporción en peso de 85/15.

El copolímero EVOH anterior exhibe una excelente propiedad de barrera frente al oxígeno por sí mismo y es capaz de formar una capa de barrera frente al oxígeno por sí mismo. No obstante, recientemente se han realizado intentos para dispersar un componente de absorción de oxígeno en el copolímero EVOH para impartir una función de absorción y atrapamiento de oxígeno que atraviesa además de la función de exclusión de oxígeno. Esta barrera frente al oxígeno se denomina en lo sucesivo en el presente documento capa de barrera de absorción de oxígeno.

La capa de barrera de absorción de oxígeno usa un componente orgánico oxidante y un componente catalizador de metal de transición como componentes de absorción de oxígeno. Estos componentes pueden ser los conocidos divulgados en el documento patente 1 mencionado anteriormente y similares. Es decir, después de ser oxidado por el oxígeno absorbente, el componente orgánico oxidante exhibe una función de reclusión de oxígeno mientras el componente catalizador de metal de transición contenido funciona estimulando la oxidación del componente orgánico oxidante.

Como componente orgánico oxidante, se puede ilustrar un polímero basado en etileno que contiene un grupo insaturado. Este polímero tiene un doble enlace carbono-carbono y la parte con doble enlace se oxida fácilmente con oxígeno para absorber y atrapar el oxígeno.

El polímero basado en etileno que contiene un grupo insaturado se obtiene usando, por ejemplo, un polieno como monómero. Ejemplos preferidos del polieno utilizado como el monómero son como se describen a continuación, aunque no se limitan a ellos solamente.

Dienos conjugados tales como butadieno e isopreno;

Dienos no conjugados en cadena tales como 1,4-hexadieno, 3-metil-1,4-hexadieno, 4-metil-1,4-hexadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 4,5-dimetil-1,4-hexadieno y 7-metil-1,6-octadieno;

Dienos no conjugados cíclicos tales como metiltetrahidroindeno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-vinilideno-2-norborneno, 6-clorometil-5-isopropenil-2-norborneno y dicitropentadieno;

y trienos y cloroprenos tales como 2,3-diisopropiliden-5-norborneno, 2-etiliden-3-isopropiliden-5-norborneno, y 2-propenil-2,2-norbornadieno.

Es decir, como polímero oxidante se puede usar un homopolímero del polieno anterior o un copolímero aleatorio o un copolímero de bloque de una combinación de dos o más tipos de los polienos anteriores o de una combinación de los polienos anteriores con otros monómeros.

Como otros monómeros para copolimerizar con el polieno anterior se pueden utilizar, por ejemplo,  $\alpha$ -olefinas de 2 a 20 átomos de carbono o, concretamente, etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 9-metil-1-deceno, 11-metil-1-dodeceno y 12-etil-1-tetradeceno. Además de lo anterior, se puede usar, adicionalmente, estireno, viniltrieno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, metacrilato de metilo y acrilato de etilo.

Como componente orgánico oxidante se puede usar, preferentemente, polibutadieno (BR), poliisopreno (IR), caucho natural, caucho de nitrilo-butadieno (NBR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de cloropreno y caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) entre los polímeros derivados de los polienos anteriores a los que, no obstante, el componente orgánico oxidante no está limitado de ningún modo. Se desea que el valor de yodo de los mismos no sea inferior a 100 y, en concreto, a aproximadamente 120 a aproximadamente 196.

Además de los polímeros a base de etileno que contienen grupos insaturados anteriores, se puede utilizar además un polímero que por sí mismo puede ser fácilmente oxidado, tal como polipropileno o copolímero de etileno-óxido de carbono como el componente orgánico oxidante.

Desde el punto de vista de la capacidad de conformado, se desea que el polímero o copolímero oxidante mencionado anteriormente tenga una viscosidad a 40 °C en un intervalo de 1 a 200 Pa · s.

Como se ha descrito anteriormente, el catalizador de metal de transición se utiliza para estimular la oxidación del componente orgánico oxidante y se utiliza en forma de una sal inorgánica, una sal orgánica o un complejo de un metal de transición de una valencia baja.

En el catalizador de metal de transición, un ejemplo preferido del metal de transición es un metal del Grupo VIII de la tabla periódica, tal como hierro, cobalto o níquel. No obstante, se puede usar, además, un metal del grupo I, tal como cobre o plata, un metal del grupo IV, tal como estaño, titanio o circonio, un metal del grupo V, tal como vanadio, un metal del grupo VI, tal como cromo, o un metal del grupo VII, tal como manganeso. Entre ellos, el cobalto es particularmente preferido ya que estimula notablemente la propiedad de absorción de oxígeno (oxidación del componente orgánico oxidante).

Como la sal inorgánica del metal de transición anterior se puede ilustrar un haluro tal como cloruro, una oxisal de azufre tal como sulfato, una sal de ácido oxi de nitrógeno tal como nitrato, una oxisal de fósforo tales como fosfato, y un silicato.

Como la sal orgánica del metal de transición, se puede ilustrar un carboxilato, sulfonato y fosfato. Entre ellos, el carboxilato es adecuado para alcanzar el objeto de la invención. Los ejemplos concretos de los mismos incluyen sales de metales de transición de ácido acético, ácido propiónico, ácido isopropiónico, ácido butanoico, ácido

5 isobutanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido isoheptanoico, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, ácido decanoico, ácido neodecanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido aráquico, ácido lindérico, ácido tsuzuico, ácido petroselínico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquidónico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido sulfámico y ácido nafténico.

Como complejo de metal de transición, se puede ilustrar un complejo con  $\beta$ -dicetona o éster de  $\beta$ -ceto-ácido. A continuación se describen ejemplos de la  $\beta$ -dicetona y el éster de  $\beta$ -ceto-ácido.

10 acetilacetona,  
 1,3-ciclohexadiona,  
 metilénbis-1,3-ciclohexadiona,  
 2-bencil-1,3-ciclohexadiona,  
 15 acetiltetralona,  
 palmitoiltetralona,  
 estearoiltetralona,  
 benzoiltetralona,  
 2-acetilciclohexanona,  
 2-benzoilciclohexanona,  
 20 2-acetil-1,3-ciclohexadiona,  
 benzoil-p-clorobenzoilmetano,  
 bis(4-metilbenzoil)metano,  
 bis(2-hidroxibenzoil)metano,  
 benzoilacetona,  
 25 tribenzoilmetano,  
 diacetilbenzoilmetano,  
 estearoilbenzoilmetano,  
 palmitoilbenzoilmetano,  
 lauroilbenzoilmetano,  
 30 dibenzoilmetano,  
 bis(4-clorobenzoil)metano,  
 benzoilacetilfenilmetano,  
 estearoil(4-metoxibenzoil)metano,  
 butanoilacetona,  
 35 distearoilmetano,  
 estearoilacetona,  
 bis(ciclohexanoil)metano, y  
 dipivaroilmetano.

40 Los componentes oxidantes anteriores y los catalizadores de metales de transición se dispersan en el copolímero EVOH. Es decir, estos componentes de absorción de oxígeno (específicamente, componentes orgánicos oxidantes) se disipan en la absorción de oxígeno y sus capacidades de absorción de oxígeno disminuyen gradualmente. Al dispersar estos componentes de absorción de oxígeno en el copolímero EVOH que tiene una alta propiedad de barrera frente al oxígeno, sin embargo, se permite suprimir la disipación de las capacidades de absorción de oxígeno, es decir, mantener las capacidades de absorción de oxígeno durante períodos prolongados de tiempo.

50 En la capa de barrera de absorción de oxígeno, el componente orgánico oxidante se usa, preferentemente, en una cantidad de 1 a 15 partes en peso y, específicamente, de 2 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero EOH y el catalizador de metal de transición se añade, preferentemente, en una cantidad de 10 a 1.000 ppm y, específicamente, de 50 a 500 ppm calculado como metal.

55 En el presente documento, en la realización proporcionada con la capa de barrera de absorción de oxígeno anterior como la capa de barrera frente al oxígeno, es probable que se formen componentes de bajo peso molecular tales como aldehídos y similares acompañando a la oxidación de los componentes orgánicos oxidantes para convertirse una causa de olor y color y, además, para deteriorar el sabor del contenido en el recipiente. En la realización provista de la capa de barrera absorbente de oxígeno, por lo tanto, se desea añadir un desodorante a las capas interna o externa y, en particular, a la capa interna.

60 Como desodorante, se desea usar un material inorgánico poroso que comprende un silicato como componente principal, es decir, polvo de ceolita o arcilla activa obtenida tratando un mineral de arcilla de esmectita tal como montmorillonita con un ácido. En particular, se desea utilizar una ceolita de sílice de alta (relación de sílice / alúmina de 100 o más), que es la zeolita ZSM5 de tipo Na que tiene una excelente función para atrapar olor específico de los plásticos y atrapar los subproductos de la oxidación mencionados anteriormente. El desodorante normalmente se añade a la capa interna (o a la capa externa) en una cantidad de 0,5 a 10 % en peso.

65

## &lt;Capa intermedia adhesiva&gt;

En la presente invención, se proporciona la capa intermedia adhesiva adyacente a la capa de barrera frente al oxígeno que comprende el copolímero EVOH anterior como la matriz. Debido a la capa intermedia adhesiva, se permite adherir y fijar la capa de barrera frente al oxígeno que contiene el copolímero EVOH a las capas interna y externa manteniendo de la estabilidad, aunque el copolímero EVOH tiene una pobre adherencia a otras resinas.

La capa intermedia adhesiva comprende una mezcla del copolímero EVOH y la resina MAMO. El copolímero EVOH es del mismo tipo que el utilizado para formar la capa de barrera frente al oxígeno, es decir, es el del grado que se utiliza como una resina de barrera frente al oxígeno en el campo de los materiales de embalaje.

La resina MAMO se ha utilizado hasta ahora como una resina adhesiva para formar capas adhesivas y es una resina de olefina modificada por injerto que está modificada por injerto con, por ejemplo, un anhídrido maleico. En este caso, la resina de olefina que se va a modificar por injerto es, preferentemente, un polietileno, un polipropileno o un copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina.

Es necesario que la relación (A: B) de la mezcla del copolímero EVOH (A) y la resina MAMO (B) sea de 4:6 a 8:2, preferentemente, de 4:6 a 7:3 y, lo más preferentemente, a partir de 5:5 a 7:3. Si el copolímero EVOH (A) se utiliza en una cantidad mayor que el intervalo anterior, la cantidad de la resina MAMO (B) disminuye. Por lo tanto, a pesar de que se alcanza una buena propiedad de barrera frente al oxígeno, la adhesividad disminuye a la capa de barrera frente al oxígeno adyacente o a la capa interna o externa (específicamente, a la capa de la resina de poliolefina) y se hace necesario para proporcionar capas adhesivas para prevenir la deslaminación. Por otro lado, si la cantidad de la resina MAMO supera el intervalo anterior, la adhesividad se convierte suficiente para las capas interna y externa, pero la cantidad del copolímero EVOH (A) disminuye. Por lo tanto, la propiedad de barrera frente al oxígeno se vuelve pobre y, después de todo, la capa intermedia solo funciona como capa adhesiva.

En la presente invención como se ha descrito anteriormente, se usan el copolímero EVOH del grado de la resina de barrera frente al oxígeno y la resina MAMO mezclándose. Como para la resina MAMO, adicionalmente, es necesario usar una resina MAMO de un MFR alto (componente de MFR alto) que tiene un MFR a 190 °C de 100 a 500 g/10 min y una resina MAMO de MFR bajo (componente de MFR bajo) que tiene un MFR a 190° C de 2 a 90 g/10 min. Es decir, el componente de MFR bajo usado en el presente documento es una resina MAMO de un grado usado para la formación habitual. No obstante, de acuerdo con la presente invención, es un requisito esencial utilizar una resina MAMO de un MFR alto además de usar la resina MAMO anterior. Es decir, cuando se funde y fluye en el momento de la formación de una preforma, el componente de MFR alto se distribuye en el lado de la interfaz a la capa adyacente a la capa intermedia adhesiva. Como resultado, se forma un enlace de hidrógeno en relación con el copolímero EVOH que es la matriz de la capa de barrera frente al oxígeno adyacente, con lo cual se produce una adhesividad alta de modo que previene con eficacia la aparición de deslaminación. Cuando la capa interna o la capa externa se forman mediante el uso de la resina de olefina, también, la capa intermedia adhesiva se dispone adyacente a la capa interna o externa para alcanzar una adhesividad alta a la capa interna y la capa externa.

En la presente invención, si el valor de MFR del componente de MFR alto es mayor que el intervalo anterior, la fluidez se vuelve irregular debido al flujo defectuoso o desbordante, y el conformado se convierte en defectuoso, lo que dificulta formar la capa intermedia adhesiva. Además, si el valor MFR del componente de MFR alto es menor que el intervalo anterior, el componente de MFR alto no se distribuye suficientemente en el lado de la interfaz a la capa adyacente. Como resultado, no se forma un enlace de hidrógeno en cantidades suficientes y la resistencia de la adherencia no se mejora en un grado suficiente.

Además, si el valor de MFR del componente de MFR bajo es mayor que el intervalo anterior, la capacidad de conformado disminuye debido al flujo defectuoso o desbordante como en el caso anterior, y se hace difícil formar la capa intermedia adhesiva, también. Si el valor de MFR del componente de MFR bajo es menor que el intervalo anterior, se produce deslaminación en la interfaz con la capa adyacente debido a la inversión de fase y el conformado se vuelve defectuoso.

En la presente invención, la relación de cantidades del componente de MFR alto y el componente de MFR bajo puede diferir en función de sus valores de MFR. Por lo general, sin embargo, se desea utilizar el componente de MFR alto y el componente de MFR bajo en una relación en peso de 1:9 a 7:3 que permite la conformabilidad y la adhesividad a para obtener un buen equilibrado.

En la presente invención, además, la resina MAMO de MFR alto está, por lo general, modificada con un ácido en una proporción mayor que la de la resina MAMO de MFR bajo. Por lo tanto, el uso del componente de MFR alto que tiene una relación de modificación con ácido alta, también, contribuye en gran medida a la mejora de la adhesividad mediante la formación de enlaces de hidrógeno gran parte al copolímero EVOH en la capa de barrera frente al oxígeno adyacente. Por lo tanto, es mejor que la relación de modificación con ácido del componente de MFR alto sea mayor. Sin embargo, si la relación de modificación con ácido se vuelve demasiado alta, se produce fácilmente gelificación y el conformado tiende a ser defectuoso. Por tanto, se desea que la relación de modificación con ácido



del componente de MFR alto esté en un intervalo de 0,3 a 5,0 % en peso y, específicamente, de 0,3 a 1,0 % en peso (en general, la resina MAMO usada en el campo de los materiales de embalaje es un componente de MFR bajo que tiene una relación de modificación con ácido de aproximadamente 0,2 % en peso).

- 5 La relación de modificación con ácido se puede calcular basándose en la medición de RMN de  $^1\text{H}$  y FT-IR como se muestra en los Ejemplos que aparecen más adelante.

La presente invención utiliza, como resinas MAMO, el componente de MFR alto y el componente de MFR bajo que tienen una fluidez muy diferente y, además, utiliza el copolímero EVOH, además de las resinas MAMO. Por tanto, en el momento del conformado, es probable que la fluidez pueda llegar a ser irregular y las fases pueden separarse, lo que hace que el conformado sea defectuoso. Con el fin de prevenir dicha inconveniencia, se desea añadir como agente de mejora de la compatibilidad, un producto saponificado de un copolímero de etileno-acetato de vinilo rico en etileno o, en concreto, un producto saponificado de un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido en etileno de no menos del 80 % en moles, específicamente de 80 a 95 % en moles y un grado de saponificación de no menos del 50 % y, específicamente, no menos del 90 %.

La cantidad de uso del producto saponificado de copolímero de etileno-acetato de vinilo rico en etileno utilizado como agente de mejora de la compatibilidad puede ser muy pequeña, de forma que no altera la función de mejora de la adhesividad de las resinas MAMO o la propiedad de barrera frente al oxígeno del copolímero EVOH. Concretamente, la cantidad de uso de los mismos puede ser de 0,5 a 5 % en peso y, específicamente, desde aproximadamente 1 a aproximadamente 3 % en peso en la capa intermedia adhesiva.

<Otras capas>

25 El recipiente de plástico de varias capas de la presente invención puede estar provisto de una capa de material triturado mediante la utilización de excelente adhesividad de la capa intermedia adhesiva, de modo que estimula la reutilización de los recursos. La capa de material triturado comprende una resina virgen para formar las capas interna y externa mezclada con una resina de desecho del mismo tipo que resina de las capas interna y externa, produciéndose la resina de desecho en el momento de formar las capas interna y externa o en el momento de formar los recipientes. En los diversos tipos de estructuras de capas mencionadas anteriormente, la capa de material triturado normalmente se proporciona entre la capa interna o la capa externa y la capa intermedia adhesiva y, específicamente, entre la capa interna y la capa intermedia adhesiva.

35 En los diversos tipos de estructuras de capas anteriormente mencionadas, las capas pueden tener espesores que se seleccionan adecuadamente dependiendo del uso de la estructura de varias capas de modo que las propiedades de las capas se exhiben a sus grados suficientes.

<Estructuras de las capas>

40 El recipiente de plástico de varias capas de la presente invención puede tener cualquier estructura de capas siempre que la capa de resina de barrera frente al oxígeno y la capa intermedia adhesiva se proporcionan adyacentes entre sí como la capa intermedia entre la capa interna predeterminada y la capa externa, y puede tener cualquier estructura de capa adecuada para cumplir el uso. A continuación se describen ejemplos de las estructuras de capa, aunque la invención no se limita a las mismas solamente.

45 En los ejemplos siguientes, la capa de barrera frente al oxígeno formada usando el copolímero EVOH solo se indica como capa EVOH, la capa de barrera frente al oxígeno (capa de barrera de absorción de oxígeno) mezclada con el componente de absorción de oxígeno se indica como capa Sc, la capa intermedia adhesiva se indica como capa AD y la capa de material triturado se indica como capa RG.

50 Capa interna/capa AD/capa EVOH/capa AD/capa externa,  
 Capa interna/capa RG/capa AD/capa EVOH/capa AD/capa externa,  
 Capa interna (desodorante)/capa AD/capa Sc/capa AD/capa externa,  
 Capa interna (desodorante)/capa RG/capa AD/capa Sc/capa AD/capa externa.

55 <Producción de los recipientes>

60 El recipiente de plástico de varias capas de la invención que tiene la estructura de capas anterior se produce formando una preforma que tiene una estructura de capas predeterminada mediante conformado por inyección o conformado por extrusión ampliamente conocidos y, después, conformado de la preforma obtenida mediante conformado por fusión o conformado en fase sólida (por ejemplo, conformado por soplado, conformado de vacío o conformado con ayuda de modelo). O el recipiente de plástico de varias capas también se puede producir juntando las resinas para que estén en un troquel de varias capas, extruyendo las resinas fundidas de un modo tal que la resina de la capa intermedia se selle en su interior, cortando las resinas fundidas en una porción donde no haya resina de capa intermedia, introduciendo las resinas fundidas en un molde de metal y, después, realizar la compresión-conformado de las resinas fundidas en un molde con metal en el centro.

Por ejemplo, cuando se va a producir un recipiente con forma de botella, se forma una preforma de la forma de un tubo de ensayo y, después, se somete al conformado por soplado. En este caso, la preforma toma una forma tubular y se punciona su extremo para cerrarlo y se somete a conformado por soplado directo para obtener un recipiente de la forma de una botella. Cuando se interna producir un recipiente con forma de una taza, se forma una preforma con forma de placa y después se somete al conformado al vacío o a conformado con ayuda de modelo.

En el recipiente de plástico de varias capas de la presente invención producido como se ha descrito anteriormente, la capa de barrera frente al oxígeno se adhiere firmemente y se fija a las capas interna y externa debido a la capa intermedia adhesiva, y la resistencia a la peladura de la capa intermedia adhesiva es tan alta como no inferior a 1 N/15 mm. Por tanto, la deslaminación de la capa de barrera frente al oxígeno se previene con eficacia en la parte del cuerpo del recipiente y una propiedad elevada de barrera frente al oxígeno se mantiene de forma estable durante periodos prolongados de tiempo, lo que hace posible conservar con eficacia varios de los contenidos y, específicamente, varias de las bebidas y alimentos. Específicamente, el recipiente de plástico de varias capas que tiene capas interna y externa de una resina de poliolefina exhibe una excelente resistencia a la humedad debido a la resina de poliolefina y, usando esta propiedad, se pueden usar de forma favorable para contener bebidas tales como cerveza, vino, zumos de frutas y refrescos, así como frutas, frutos secos, hortalizas, productos cárnicos, alimentos para lactantes, café, jamón, mayonesa, ketchup, aceite comestible, aderezos, salsas, tsukudani (alimentos hervidos con soja), productos lácteos, pescado procesado, alimentos para mascotas y otros varios contenidos tales como medicamentos, cosméticos, gasolina y similares que se someten a deterioro mediante la presencia de oxígeno.

El recipiente de la presente invención, además, tiene una transparencia excelente y se puede usar de forma favorable como recipientes de embalaje para los que se requiere transparencia.

### Ejemplos

La invención se describirá adicionalmente por medio de los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos a los que sólo, no obstante, la invención no está limitada de ningún modo.

En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, además, se realizaron diversas mediciones mediante los métodos descritos a continuación.

#### (1) Relación de modificación con ácido de las resinas MAMO

La relación de modificación con ácido de una resina se calculó a partir de la medición de RMN de  $^1\text{H}$  y la medición de FT-IR. Usando un aparato de medición de resonancia magnética nuclear RMN (JNM-ECA400, fabricado por JEOL Ltd.), la medición de RMN de  $^1\text{H}$  se realizó dispersando un polvo de la resina en un disolvente mixto de benceno pesado/ortodichlorobenceno pesado) = 1/3 fijando la temperatura a 120 °C y el número entero de veces es 1204 veces. Un desplazamiento químico de 0,3 ppm a 2,2 ppm en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido se consideró una señal emergente de la cadena principal de la resina y un desplazamiento químico de 2,5 ppm a 2,8 ppm se consideró una señal emergente del anhídrido ácido de la resina. La relación de modificación con ácido se calculó a partir de la relación de las integraciones del mismo.

Adicionalmente, usando un espectrofotómetro de infrarrojos con transformada de Fourier (FTS7000, fabricado por Varian, Inc.), la medición FT-IR se realizó preparando una película fina de la resina MAMO. A saber, en el espectro IR obtenido, las señales de los números de onda 459, 2723 y 3190  $\text{cm}^{-1}$  se consideraron señales emergentes de la cadena principal, una señal de un número de onda 1780  $\text{cm}^{-1}$  se consideró una señal emergente del anhídrido ácido y una relación de las relaciones de modificación con ácido entre las diferentes resinas se calculó a partir de la relación de las integraciones de los mismos. La relación de modificación con ácido de la resina se calculó multiplicando un valor de la relación de modificación con ácido calculada a partir de la RMN de  $^1\text{H}$  por la relación calculada del IR.

#### (2) MFR de los gránulos

Como instrumento de medición se utilizó un indexador de fusión (Melt Indexer F-W01, fabricado por TOYO SEIKI KOGYO CO. LTD.). Al utilizar el indexador de fusión, los gránulos de resina se extruyeron por fusión durante 30 segundos a través de una abertura (orificio) de una longitud de 8 mm y un diámetro de 2,095 mm a una temperatura de 190 °C bajo una carga de 2,16 kg para medir la cantidad de la resina extrudida. Esto se convirtió en la cantidad de la resina extrudida durante 10 minutos y se consideró que era el MFR de la resina a 190 °C.

#### (3) Resistencia a la peladura

Se preparó una lámina usando la máquina de producir películas de Labo Plastomill. Una muestra para la medición se cortó de la lámina o una porción de cuerpo del recipiente de varias capas y se midió una fuerza para la peladura mediante el uso del autógrafo (AG-IS, fabricado por Shimadzu Corporation). Un extremo de la muestra se peló, ambos lados de las superficies peladas se sujetaron mediante el uso de mandriles de aire, y la fuerza requerida para la peladura en T a una velocidad de 300 mm / min por 50 mm se consideró la resistencia a la peladura.

## (4) Evaluación de la propiedad de barrera frente al oxígeno

El recipiente de varias capas se llenó con la atmósfera de nitrógeno, la retorta se trató a 120 °C durante 30 minutos, y se conservó durante un mes en un ambiente de 30 °C y una HR del 80 %. Después, mediante el uso de una cromatografía de gases (GC-14A, fabricado por Shimadzu Corporation), se midió la concentración de oxígeno en el recipiente de varias capas para encontrar un cambio en la concentración con el paso del tiempo. Los que tienen un valor de CG de menos del 0,1 % se consideró que eran o (bueno) y los que tienen un valor de CG de no menos de 0,1 se consideró que eran x (no buenos).

## 10 (5) Preparación de una composición de resina de absorción de oxígeno

Un neodecanoato de cobalto que tiene un contenido en cobalto de 14 % en peso (DICNATE 5000, fabricado por DIC CORPORATION) se añadió en una cantidad de 350 ppm calculada como la cantidad de cobalto a un copolímero EVOH copolimerizado con 32 % moles de etileno (EP-F171B, fabricado por KURARAY CO., LTD.), y la mezcla del mismo se premezcló usando una máquina de agitación/secado (fabricado por DALTON CO. LTD.) y se introdujo en una tolva. Después, usando un extrusor biaxial (TEM-35B, fabricado por TOSHIBA MACHINE CO., LTD) equipado con un pigmento de hebra a la porción de salida del mismo, gota a gota se añadió un anhídrido maleico-polibutadieno modificado (M2000-20, fabricado por Nippon Oil Corporation) usando un alimentador líquido de forma que la cantidad del mismo fue de 5 % en peso respecto al copolímero EVOH mezclado con el neodecanoato de cobalto y se dio forma de hilo a la mezcla a una temperatura de conformado de 200° C al tiempo que se lleva a cabo ventilación con bajo vacío a una velocidad de tornillo rotatorio de 100 rpm para obtener una composición de resina de absorción de oxígeno.

25 **Ejemplo 1**

Usando la máquina de producción de la película labo plastomill se preparó una lámina de tres capas de tres tipos que comprende la capa de barrera frente al oxígeno (70 µm)/capa adhesiva intermedia (100 µm)/capa de polipropileno (70 µm) a una temperatura de conformado de 230 °C y se midió una resistencia a la peladura entre la capa de barrera frente al oxígeno y la capa intermedia adhesiva de la lámina.

Se usaron las siguientes resinas, es decir, capa de barrera frente a oxígeno – la composición de resina de absorción de oxígeno anterior, capa de propileno-Noblen FH1016 (fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), capa intermedia adhesiva-una mezcla seca de las siguientes resinas:

- 35 Resina de copolímero EVOH para la barrera frente al oxígeno;  
SP521B, fabricado por KURARAY CO., LTD.,  
Contenido en etileno: aproximadamente 27 % moles,  
Relación de mezclado: 58,5 % en peso,  
Resina MAMO;
- 40 Componente de MFR alto (en lo sucesivo en el presente documento AD1);  
Fusabond P613, fabricado por Du Pont Kabushiki Kaisha,  
Relación de modificación con ácido: 0,4 %,  
MFR: 120 g/10 min,  
Relación de mezclado: 9,8 % en peso
- 45 Componente de MFR bajo (en lo sucesivo en el presente documento AD2);  
ADMER QF551, fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.,  
Relación de modificación con ácido: 0,2 %,  
MFR: 2,5 g/10 min,  
Relación de mezclado: 29,3 % en peso
- 50 Agente de mejora de la compatibilidad;  
Resina de copolímero EVOH;  
Melthene H6051, fabricado por TOSOH CORPORATION,  
Contenido en etileno: 89 % moles,  
Grado de saponificación: aproximadamente 100 %,  
55 Relación de mezclado: 2,4 % en peso.

Mediante el uso de la máquina para producir la película labo plastomill, la lámina podría prepararse sin ningún problema y podría obtenerse una alta resistencia de la adherencia. Posiblemente esto era debido a que el componente de MFR alto se distribuyó considerablemente en la interfaz y exhibió una adhesividad suficientemente grande a la capa adyacente.

60 **Ejemplo 2**

La prueba se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero cambiando las relaciones de mezclado en la capa intermedia adhesiva para que fueran del 60 % en peso del copolímero EVOH para la barrera frente al oxígeno, 10 % en peso de la AD1 y 30 % en peso de la AD2.

Como resultado, se podía preparar una lámina sin problema, aunque la fluidez se hizo irregular en cierta medida en el momento de formar la lámina y se pudo obtener una elevada resistencia de la adherencia.

### **Ejemplo 3**

5 La prueba se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero cambiando las relaciones de mezclado en la capa intermedia adhesiva para que fueran del 70 % en peso del copolímero EVOH para la barrera frente al oxígeno, 15 % en peso de la AD1 y 15 % en peso de la AD2.

10 Como resultado, se podía preparar una lámina sin problema, aunque la fluidez se hizo irregular en cierta medida en el momento de formar la lámina y se pudo obtener una elevada resistencia de la adherencia.

### **Ejemplo 4**

15 La prueba se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero cambiando las relaciones de mezclado en la capa intermedia adhesiva para que fueran del 50 % en peso del copolímero EVOH para la barrera frente al oxígeno, 5 % en peso de la AD1 y 45 % en peso de la AD2.

20 Como resultado, se podía preparar una lámina sin problema, aunque la fluidez se hizo irregular en cierta medida en el momento de formar la lámina y se pudo obtener una elevada resistencia de la adherencia.

### **Ejemplo 5**

25 La prueba se realizó del mismo modo que en el ejemplo 2 pero usando el Fusabond P353 (relación de modificación con ácido: 0,8 % en peso, MFR: 450 g/10 min) fabricado por Du Pont Kabushiki Kaisha como el AD1.

Como resultado, se podía preparar una lámina sin problema, aunque la fluidez se hizo irregular en cierta medida en el momento de formar la lámina y se pudo obtener una elevada resistencia de la adherencia.

### **Ejemplo comparativo 1**

30 La prueba se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero cambiando las relaciones de mezclado en la capa intermedia adhesiva para que fueran del 50 % en peso del copolímero EVOH para la barrera frente al oxígeno, 50 % en peso de AD2.

35 Como resultado, se podía preparar una lámina sin problema, aunque la fluidez se hizo irregular en cierta medida en el momento de formar la lámina. No obstante, la deslaminación se produjo fácilmente y no se pudo obtener una elevada resistencia de la adherencia.

### **Ejemplo comparativo 2**

40 La prueba se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero cambiando las relaciones de mezclado en la capa intermedia adhesiva para que fueran del 60 % en peso del copolímero EVOH para la barrera frente al oxígeno, 40 % en peso de AD2.

45 Como resultado, se podía preparar una lámina sin problema, aunque la fluidez se hizo irregular en cierta medida en el momento de formar la lámina. No obstante, la deslaminación se produjo fácilmente y no se pudo obtener una elevada resistencia de la adherencia.

### **Ejemplo comparativo 3**

50 La prueba se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero usando el P353 como AD1 y cambiando las relaciones de mezclado en la capa intermedia adhesiva para que fueran del 60 % en peso del copolímero EVOH para la barrera frente al oxígeno, 40 % en peso de AD1.

55 Como resultado se produjeron irregularidad y grietas en el momento del conformado de la lámina y no se pudo preparar ninguna lámina. Probablemente esto fue el resultado de una elevada relación de modificación con ácido de P353, reaccionando el P353 excesivamente con el copolímero EVOH para la barrera frente al oxígeno en la capa intermedia adhesiva en el extrusor.

### **Ejemplo comparativo 4**

60 La prueba se realizó del mismo modo que en el ejemplo 2 pero usando el ADMER QB550 (relación de modificación con ácido: 0,2 % en peso, MFR: 1,0 g/10 min) fabricado por Mitsui Chemicals, Inc. como el AD2.

65

Como resultado, se podía preparar una lámina sin problema, aunque la fluidez se hizo irregular en cierta medida en el momento de formar la lámina. No obstante, siendo la matriz de la capa intermedia adhesiva el copolímero EOH, se produjo deslaminación fácilmente.

**5 Ejemplo comparativo 5**

La prueba se realizó del mismo modo que en el ejemplo 5 pero usando el P613 (relación de modificación con ácido: 0,4 % en peso, MFR: 120 g/10 min) como el AD2.

- 10 Como resultado se produjeron irregularidad y grietas en el momento del conformado de la lámina y no se pudo preparar ninguna lámina. Posiblemente esto fue el resultado de una reacción excesiva del copolímero EVOH para la barrera frente al oxígeno con el AD1 y el AD2 en la capa intermedia adhesiva en el extrusor y por diferencias en la fluidez.

**15 Ejemplo comparativo 6**

La prueba se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo 1 per cambiando las relaciones de mezclado en la capa intermedia adhesiva a 100 % en peso del QF551.

- 20 Como resultado se pudo preparar una lámina sin problema y se pudo obtener una elevada resistencia adhesiva.

Los Resultados de los Ejemplos 1 a 5 y los Ejemplos Comparativos 1 a 6 fueron como se muestra en la Tabla 1 de la que se conoció que la resistencia de la adherencia de la capa intermedia adhesiva se ve afectada por el MFR de la resina MAMO, la relación de modificación con ácido de la misma y la relación de mezclado de la misma.

Tabla 1

Copolimero de etileno- alcohol vinílico	Composición de la capa intermedia adhesiva												Prueba de Labo Plasto
	Resina de olefina modificada con anhídrido maleico						Agente de mejora de la compatibilidad						
	Componente de MFR alto (AD1):			Componente de MFR bajo (AD2):			*1 % mol			*2 % en peso			
*1 % mol	*2 % en peso	*3 % en peso	MFR g/10 min (190 °C)	*2 % en peso	*3 % en peso	MFR g/10 min (190 °C)	*2 % en peso	*1 % mol	*2 % en peso	*3 % en peso	*4 N/15 mm	Matriz	
Ej. 1	27	58,5	0,4	120	9,8	0,2	2,5	29,3	89	2,4		AD	5,1
Ej. 2	27	60	0,4	120	10	0,2	2,5	30	-	-		AD	6,8
Ej. 3		70	0,4	120		0,2	2,5	15	-	-		AD	5,0
Ej. 4	27	50	0,4	120	5		2,5	45	-	-		AD	5,8
Ej. 5	27	60	0,8	450	10	0,2	2,5	30	-	-		AD	8,7
Ej. comp. 1	27	50	-	-	-	0,2	2,5	50	-	-		AD	0,6
Ej. comp. 2	27	60	-	-	-	0,2	2,5	40	-	-		EVOH	0,5
Ej. comp. 3	27	60	0,8	450	40	-	-	-	-	-		-	*5
Ej. comp. 4	27	60	0,4	120	10	0,2	1,0	30	-	-		EVOH	0,8
Ej. comp. 5	27	60	0,8	450	10	0,4	120	30	-	-		-	*5
Ej. comp. 6	-	-	-	-	-	0,2	2,5	100	-	-		AD	*6

\*1: Contenido en etileno, \*2: Cantidad mezclada, \*3: Relación de modificación con ácido, \*4 Resistencia de la adherencia,

\*5: No formado, \*6: No pelado

A continuación, el recipiente de varias capas usando la capa intermedia adhesiva se evaluó para determinar su resistencia de la adherencia y la propiedad de barrera frente al oxígeno.

**Ejemplo 6**

5 Usando una máquina formadora de lámina de varias capas, se preparó una lámina de varias capas (espesor total de 1500 μm) de una constitución de seis capas de cinco tipos que comprende la capa interna de polipropileno (195 μm)/ capa de material triturado (495 μm)/capa intermedia adhesiva (capa de mezclado, 105 μm)/capa de barrera de absorción de oxígeno (150 μm)/capa intermedia adhesiva (capa intermedia adhesiva (capa de mezclado, 105 μm)/capa externa de polipropileno (450 μm). Las capas intermedias adhesivas se formaron mediante el uso de la misma composición de resina que en el Ejemplo 1. Como la capa de material triturado, se usó una mezcla seca de materiales pulverizados del polipropileno y de la lámina de varias capas anterior.

15 La lámina de varias capas anterior se calentó a 210 °C mediante el uso de un calentador de infrarrojos lejano y se sometió al conformado secundario (conformado en fusión) mediante el uso de una máquina de conformado al vacío con ayuda de modelo / aire comprimido para preparar un recipiente de varias capas que tiene una relación de estirado H/ D = 0,5. El recipiente de varias capas obtenido se midió por su resistencia a la peladura en la porción del cuerpo del recipiente y la propiedad de barrera frente al oxígeno. Como resultado se exhibieron una gran resistencia de la adherencia y una elevada propiedad de barrera frente al oxígeno.

**Ejemplo 7**

25 La prueba se realizó del mismo modo que en el ejemplo 6 pero cambiando la temperatura de conformado del conformado secundario a 160 °. Como resultado, aunque la resistencia de la adherencia fue menor que la del conformado en fusión del ejemplo 6, no se produjo deslaminación durante el conformado y se exhibió una buena propiedad de barrera frente al oxígeno.

**Ejemplo comparativo 7**

30 La prueba se realizó del mismo modo que en el ejemplo 7 pero las capas intermedias adhesivas se formaron usando la misma composición de resina que en el ejemplo comparativo 1. Como resultado, no se pudo obtener una resistencia de la adherencia suficientemente grande.

**Ejemplo comparativo 8**

35 La prueba se realizó del mismo modo que en el ejemplo 7 pero las capas intermedias adhesivas se formaron usando la misma composición de resina que en el ejemplo comparativo 6. Como resultado, aunque se pudo obtener una resistencia de la adherencia suficientemente grande no se obtuvo una propiedad de barrera frente al oxígeno suficientemente alta y el oxígeno atravesó gradualmente el recipiente con el paso del tiempo.

40 Los resultados de los Ejemplos 6 y 7 y los Ejemplos Comparativos 7 y 8 fueron como se muestra en la Tabla 2 de la que se supo que el recipiente de plástico de varias capas de la presente invención exhibió una alta adhesividad y la propiedad de barrera al oxígeno incluso después de haber sido sometida al conformado secundario.

45 Tabla 2

	Temp. de conformado de la lámina °C	Temp. de conformado de la copa °C	Resistencia a la peladura N/15 mm	Barrera frente al oxígeno evaluada
Ejemplo 6	230	210	4,19	○
Ejemplo 7	230	160	1,03	○
Ej. comp. 7	230	160	0,46	×
Ej. comp. 8	230	160	19,23	○

**REIVINDICACIONES**

1. Un recipiente de plástico de varias capas que comprende una capa de barrera frente al oxígeno de un copolímero de etileno-alcohol vinílico que sirve como matriz y una capa intermedia adhesiva de una mezcla de un copolímero de etileno-alcohol vinílico y una resina de anhídrido maleico-olefina modificada adyacentes entre sí, entre una capa interna y una capa externa, donde:
- 5
- 10        tanto el copolímero de etileno-alcohol vinílico usado para formar dicha capa de barrera frente al oxígeno como el copolímero de etileno-alcohol vinílico usado para formar dicha capa intermedia adhesiva tiene un contenido de etileno del 20 a 60 % en moles; y  
dicha capa intermedia adhesiva contiene dicho copolímero de etileno-alcohol vinílico y la resina de olefina modificada-anhídrido maleico en una proporción en peso de 4:6 a 8:2 y contiene, como dicha resina de olefina modificada-anhídrido maleico, un componente de MFR alto que tiene un MFR a 190 °C de 100 a 500 g/10 min y un componente bajo de MFR que tiene un MFR a 190 °C de 2 a 90 g/10 min.
- 15
2. El recipiente de plástico de varias capas de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha capa intermedia adhesiva contiene, como dicha resina de olefina modificada-anhídrido maleico, dicho componente de MFR alto y dicho componente de MFR bajo a una proporción en peso de 1:9 a 7:3.
- 20
3. El recipiente de plástico de varias capas de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha resina de olefina modificada-anhídrido maleico que comprende el componente de MFR alto tiene una relación de modificación con ácido en un intervalo de 0,3 a 5,0 %.
- 25
4. El recipiente de plástico de varias capas de acuerdo con la reivindicación 1, donde la resistencia a la peladura de dicha capa intermedia adhesiva en una porción del cuerpo del recipiente no es inferior a 1 N/15 mm.
- 30
5. El recipiente de plástico de varias capas de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha capa intermedia adhesiva contiene, en una cantidad de 0,5 a 5 % en peso, el copolímero de etileno-alcohol vinílico que tiene un contenido en etileno de no menos de 80 % moles.
6. El recipiente de plástico de varias capas de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha capa interna o dicha capa externa se forma usando una resina de olefina.