

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 650**

51 Int. Cl.:

B65D 1/00	(2006.01)
B32B 27/00	(2006.01)
B32B 27/28	(2006.01)
B32B 27/32	(2006.01)
B65D 81/24	(2006.01)
B65D 81/26	(2006.01)
C08L 29/04	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2013 PCT/JP2013/076376**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14051093**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2013 E 13842933 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2902331**

54 Título: **Recipiente multicapa**

30 Prioridad:

28.09.2012 JP 2012217766

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

06.11.2018

73 Titular/es:

**TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS, LTD. (100.0%)
18-1, Higashi-Gotanda 2-chome,
Shinagawa-ku, Tokyo 1418627, JP**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 688 650 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Recipiente multicapa

5 Campo técnico

Esta invención se refiere a un recipiente multicapa que usa un elemento de barrera de absorción de oxígeno como capa intermedia. Más específicamente, la invención se refiere a un recipiente multicapa que tiene un espesor reducido y una excelente propiedad de barrera y propiedades para retener el sabor del contenido incluso después de la esterilización en autoclave.

Antecedentes

En el campo de los recipientes se han utilizado latas de metal, botellas de vidrio y una variedad de recipientes de plástico. Entre ellos, los recipientes de plástico se han utilizado para diversas aplicaciones desde el punto de vista de su peso liviano, resistencia a los golpes y costo. En este caso, sin embargo, aunque las latas metálicas y las botellas de vidrio no permiten que el oxígeno atraviese sus paredes, los recipientes de plástico permiten que el oxígeno pase a través de sus paredes en un grado que no puede obviarse, causando un problema con respecto al almacenamiento del contenido.

Para resolver dicho problema, se ha propuesto un recipiente multicapa que tiene una pared de una estructura multicapa, siendo al menos una de sus capas una capa de una resina que tiene una excelente propiedad de barrera al oxígeno, tal como un copolímero de etileno-alcohol vinílico. Sin embargo, aunque el copolímero de etileno-alcohol vinílico exhibe una excelente propiedad de barrera al oxígeno, la propiedad de barrera al oxígeno disminuye si se usa en condiciones muy húmedas. Por lo tanto, se ha demandado el desarrollo de recipientes capaces de exhibir altas propiedades de barrera al oxígeno incluso cuando se colocan en condiciones de alta humedad.

Para eliminar el oxígeno que queda en el recipiente o eliminar el oxígeno que se infiltra desde el exterior, también se han propuesto recipientes multicapa provistos de una capa de una composición de resina de absorción de oxígeno que contiene hidrocarburos etilénicamente insaturados y un catalizador de metal de transición (documentos JP-A-2001-39475 y WO2002/018489). Sin embargo, en el momento de absorber oxígeno, la composición de resina de absorción de oxígeno genera componentes de mal olor que son productos oxidados y descompuestos de bajos pesos moleculares, y el sabor y el olor del contenido se estropean por los componentes malolientes.

Para resolver dichos problemas, el presente solicitante ha propuesto una estructura plástica multicapa que incluye una capa de barrera al oxígeno, una capa de absorción de oxígeno y una capa de resina termoplástica que contiene zeolita del tipo de alto contenido en sílice y que tiene una relación alta de sílice/alúmina (documento WO2005/080076).

El documento US 2002/176953 se refiere a composiciones poliméricas depuradoras de oxígeno que contienen copolímeros de etileno y alcohol vinílico.

Esquema de la invención:**45 Problemas que la invención debe resolver:**

Si la estructura plástica multicapa anterior se utiliza en una atmósfera muy húmeda, la zeolita adsorbe los productos oxidados y descompuestos que salen de la estructura, y el contenido se ve menos afectado por el producto oxidado y descompuesto. Sin embargo, si se usa en condiciones de alta temperatura y alta humedad, como durante la esterilización en autoclave, la esterilización con agua caliente o la esterilización por ebullición, la estructura plástica multicapa anterior no era satisfactoria. Es decir, si se usa en condiciones de alta temperatura y alta humedad, la composición de resina de absorción de oxígeno absorbe oxígeno y forma productos oxidados y descompuestos en mayores cantidades. Además, el copolímero de etileno-alcohol vinílico exhibe una propiedad de barrera disminuida. Por lo tanto, las propiedades del recipiente multicapa disminuyen enormemente después de la esterilización en autoclave.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un recipiente multicapa que tenga un espesor reducido pero que sea capaz de mantener una excelente propiedad de barrera al oxígeno y propiedad para retener el sabor del contenido incluso si está sometido a condiciones de altas temperaturas y muy húmedas tales como la esterilización en autoclave.

Medios para resolver los problemas:

Según la presente invención, se proporciona un recipiente multicapa que tiene una estructura multicapa que incluye al menos: una capa interna de poliolefina, una capa adhesiva interna, una capa interna de barrera a los gases, una capa de absorción de oxígeno, una capa externa de barrera a los gases, una capa externa de adhesivo y una capa

externa de poliolefina, y que tiene al menos una parte de cuerpo y una parte inferior, en la que: dichas capas de barrera a los gases y cada una comprenden un copolímero de etileno-alcohol vinílico, dicha capa interna de barrera a los gases está ubicada dentro de dicha capa de absorción de oxígeno y dicha capa externa de barrera a los gases está situada en el exterior de dicha capa de absorción de oxígeno; dicha capa de absorción de oxígeno comprende una composición de resina de absorción de oxígeno que contiene el copolímero de etileno-alcohol vinílico y un componente orgánico oxidante; el espesor del recipiente multicapa en la porción más delgada está en un intervalo de 360 a 50 μm ; el espesor total de la capa interna de barrera a los gases, la capa de absorción de oxígeno y la capa externa de barrera a los gases está en un intervalo de 15 a 55 μm ; el espesor de la capa de absorción de oxígeno es de 3 a 45 μm ; el espesor total de la capa interna de barrera a los gases y la capa externa de barrera a los gases es de 10 a 52 μm ; la cantidad de oxígeno absorbido después de la esterilización por calor no es inferior a 23 cm^3 por gramo de la composición de resina de absorción de oxígeno; y está contenido un agente adsorbente, en el lado interno de dicha capa interna de barrera a los gases, (i) en dicha capa interna de poliolefina o (ii) en una capa que contiene agente adsorbente que está provista entre dicha capa interna de barrera a los gases y dicha capa interna de poliolefina, en la que dicho agente adsorbente sirve para adsorber productos oxidados y descompuestos producidos como resultado de reacciones de absorción de oxígeno en la capa de absorción de oxígeno.

En el recipiente multicapa de la presente invención, se desea que:

1. Las capas de poliolefina interna y externa comprendan un polipropileno, y el agente adsorbente sea zeolita;
2. La composición de resina de absorción de oxígeno contenga un catalizador de metal de transición;
3. Se formen capas de resina triturada entre las capas de poliolefina interna/externa y las capas de barrera a los gases; y
4. La constitución de la capa comprenda una capa interna de poliolefina 1, una capa que contiene agente adsorbente 6a, una capa adhesiva interna 2a, una capa interna de barrera a los gases 3a, una capa de absorción de oxígeno 4, una capa externa de barrera a los gases 3b, una capa adhesiva externa 2b, una capa de resina triturada 6b y una capa externa de poliolefina 5.

Efectos de la invención:

A pesar de que el espesor es tan pequeño como no superior a 430 μm en la porción más delgada, el recipiente multicapa de la presente invención no pierde su excelente propiedad de barrera al oxígeno y propiedades absorbentes de oxígeno incluso cuando se coloca en condiciones de alta temperatura y alta humedad, tales como esterilización en autoclave, esterilización con agua caliente o esterilización por ebullición, que previene eficazmente una disminución en el sabor y el olor del contenido que puede ser causado por la formación de productos oxidados y descompuestos como resultado de la reacción al absorber oxígeno. Es decir, en el recipiente multicapa de la presente invención, el agente adsorbente está contenido en una capa en el interior de la capa de barrera a los gases 3a para disminuir drásticamente el efecto de los productos oxidados y descompuestos sobre el contenido y mejorar las propiedades para retener el sabor y el olor del contenido.

Además, las dos capas de barrera a los gases 3a y 3b están situadas en ambos lados, o en el interior y el exterior, de la capa de absorción de oxígeno 4, el espesor total de las capas de barrera a los gases 3a y 3b está configurado para que sea no inferior a 10 μm , el espesor de la capa de absorción de oxígeno 4 está configurado para que sea no inferior a 3 μm , y el espesor total de las capas de barrera a los gases 3a, 3b y la capa de absorción de oxígeno 4 está configurado para que sea no superior a 55 μm . Incluso si se somete a condiciones de alta temperatura y alta humedad tales como esterilización en autoclave, la capa de absorción de oxígeno 4 mantiene la cantidad de absorción de oxígeno de no menos de 23 cm^3 por gramo de la composición de resina de absorción de oxígeno que hace posible mantener una excelente propiedad de barrera al oxígeno y propiedad de retención del sabor. Además, se permite disminuir el espesor de la capa de absorción de oxígeno para que sea más pequeño que el de las capas absorbentes de oxígeno de los recipientes multicapa convencionales y para disminuir la cantidad de la composición de resina de absorción de oxígeno usada para la capa de absorción de oxígeno, proporcionando también una ventaja económica.

Las acciones y los efectos mencionados anteriormente del recipiente multicapa de la invención también serán obvios a partir de los resultados de los Ejemplos descritos más adelante.

Es decir, se enseñará que el recipiente multicapa de la invención tiene una excelente propiedad de barrera a los gases incluso después de la esterilización en autoclave, no altera el sabor del contenido y puede absorber oxígeno de manera eficiente, es decir, absorbe oxígeno en una cantidad de no menos de 23 cm^3 por gramo de la composición de resina de absorción de oxígeno (Ejemplos 1 a 8).

Por otro lado, es obvio que un recipiente multicapa (Ejemplo comparativo 1) que tiene capas de barrera a los gases 3a, 3b que tienen espesores menores que los del Ejemplo 1, un recipiente multicapa (Ejemplo comparativo 2) que tiene la capa de absorción de oxígeno 4 de un espesor reducido, un recipiente multicapa (Ejemplo comparativo 7) sin capa de absorción de oxígeno 4, un recipiente multicapa que tiene capas de barrera a los gases 3a, 3b en un solo lado de la capa de absorción de oxígeno 4 (Ejemplos comparativos 4 y 5), y un recipiente multicapa mezclado sin agente adsorbente (Ejemplo comparativo 6) son todos inferiores al recipiente multicapa de la presente invención

con respecto a la propiedad de barrera a los gases y la propiedad de retener el sabor del contenido después de la esterilización en autoclave. Además, no se podría formar un recipiente multicapa cuando tenía una relación del espesor total de las capas de barrera a los gases 3a, 3b y la capa de absorción de oxígeno 4 de 0,17 con respecto al espesor total del recipiente multicapa debido a su desviación llamativa en el espesor y en la densidad (Ejemplo comparativo 3).

Breve descripción de los dibujos:

La [Figura 1] es una vista que ilustra una estructura multicapa en un recipiente multicapa de la presente invención.

La [Figura 2] es una vista que ilustra otra estructura multicapa en el recipiente multicapa de la presente invención.

Modos para llevar a cabo la invención:

(Estructura multicapa)

El recipiente multicapa de la presente invención, como muestra la Figura 1 en su constitución básica, tiene una estructura multicapa que incluye al menos una capa interna de poliolefina 1/una capa adhesiva interna 2a/una capa interna de barrera a los gases 3a/una capa de absorción de oxígeno 4/una capa externa de barrera a los gases 3b/una capa externa adhesiva 2b/una capa externa de poliolefina 5.

Además, se puede combinar la constitución básica anterior con cualquier otra capa. Aunque no se limita solo a esto, como se muestra en la Figura 2, se desea formar capas de resinas reactivas 6a, 6b de una resina triturada que contiene una composición de resina de absorción de oxígeno entre las capas interna/externa 1, 5 y la capa de barrera a los gases 4 o, concretamente, entre la capa interna 1 y la capa adhesiva interna 2a y entre la capa externa 5 y la capa adhesiva externa 2b. Se desea específicamente que la capa de resina triturada se forme entre la capa externa 5 y la capa adhesiva externa 2b. Esto ayuda a alargar la distancia sobre la cual el producto oxidado y descompuesto generado en la capa de resina triturada que contiene la composición de resina de absorción de oxígeno alcanza la capa interna y, por lo tanto, ayuda a mejorar la propiedad para retener el sabor del contenido. A continuación se describen ejemplos de la estructura multicapa, aunque no se limitan a la misma.

Capa interna 1/una capa adhesiva 2a/una capa de barrera a los gases 3a/una capa de absorción de oxígeno 4/una capa de barrera a los gases 3b/una capa adhesiva 2b/una capa externa 5;

Capa interna 1/una capa adhesiva 2a/una capa de barrera a los gases 3a/una capa de absorción de oxígeno 4/una capa de barrera a los gases 3b/una capa adhesiva 2b/una capa de resina triturada 6b/una capa externa 5;

Capa interna 1/una capa de resina triturada 6a/una capa adhesiva 2a/una capa de barrera a los gases 3a/una capa de absorción de oxígeno 4/una capa de barrera a los gases 3b/una capa adhesiva 2b/una capa de resina triturada 6b/una capa externa 5.

En el recipiente multicapa que tiene la constitución básica mencionada anteriormente de la presente invención, una característica importante reside en que el espesor en la porción más delgada está en un intervalo de 360 a 50 μm , preferiblemente de 300 a 100 μm y, más preferiblemente, de 300 a 150 μm . En la presente invención como se ha descrito anteriormente, las capas de barrera a los gases 3a y 3b están dispuestas en ambos lados de la capa 4 de absorción de oxígeno, y sus espesores están controlados para disminuir el espesor manteniendo las propiedades de barrera a los gases y propiedades para retener el sabor del contenido después de la esterilización por calor, como la esterilización en autoclave.

En cuanto a controlar los espesores de la capa de absorción de oxígeno y las capas de barrera a los gases del recipiente multicapa de la invención, en la porción más delgada del recipiente multicapa, el espesor de la capa de absorción de oxígeno 4 está configurado para que sea de 3 a 45 μm y, preferiblemente, de 5 a 34 μm , el espesor total de las capas de barrera a los gases 3a y 3b está configurado para que sea de 10 a 52 μm y, preferiblemente, de 10 a 41 μm , el espesor de cualquiera de la capa de barrera a los gases 3a o la capa de barrera a los gases 3b está configurado para que sea preferiblemente de 5 a 47 μm y, más preferiblemente, de 5 a 36 μm , y el espesor total de las capas de barrera a los gases 3a, 3b en ambos lados y de la capa de absorción de oxígeno 4 está configurado para que esté en un intervalo de 15 a 55 μm y, preferiblemente, de 15 a 44 μm . Se desea que el espesor total de las capas de barrera a los gases 3a, 3b en ambos lados y de la capa de absorción de oxígeno 4 esté en un intervalo del 0,15 al 0,05 %, específicamente, del 0,15 al 0,10 % y, preferiblemente, del 0,13 al 0,10 % con respecto al espesor total del recipiente multicapa en su porción más delgada.

Si el espesor de la capa de absorción de oxígeno 4 es menor que el intervalo anterior, el oxígeno que permanece en el recipiente o el oxígeno que se infiltra en el mismo desde el exterior puede no quedar atrapado en un grado suficiente. Si el espesor de la capa de absorción de oxígeno 4 es mayor que el intervalo anterior, por otra parte, se hace difícil disminuir el espesor de la pared del recipiente para que se encuentre dentro del intervalo mencionado anteriormente, lo que ocasiona una desventaja económica. Además, si el espesor total de las capas de barrera a los gases 3a y 3b es menor que el intervalo anterior, la propiedad de barrera a los gases no puede exhibirse en un grado suficiente. Si el espesor total de las capas de barrera a los gases 3a y 3b es mayor que el intervalo anterior,

por otro lado, también resulta difícil disminuir el espesor de la pared del recipiente para que se encuentre dentro del intervalo mencionado anteriormente, lo que ocasiona una desventaja económica.

5 Además, en el recipiente multicapa de la presente invención, el agente adsorbente está contenido en la capa del lado de la capa interna de la capa de barrera a los gases 3a, por lo tanto, el contenido se ve significativamente menos afectado por el producto oxidado y descompuesto.

10 El agente adsorbente está contenido en una capa provista entre la capa de barrera a los gases 3a y la capa interna 1. Esto suprime la adsorción de componentes malolientes en el contenido. Como resultado, se mejora la propiedad para retener el sabor del contenido. A continuación se describen ejemplos de la estructura multicapa que contiene el agente adsorbente, aunque no se limita únicamente a estas.

15 Capa interna 1 que contiene agente adsorbente/una capa adhesiva 2a/una capa de barrera a los gases 3a/una capa de absorción de oxígeno 4/una capa de barrera a los gases 3b/una capa adhesiva 2b/una capa externa 5;

Capa interna 1 que contiene agente adsorbente/una capa adhesiva 2a/una capa de barrera a los gases 3a/una capa de absorción de oxígeno 4/una capa de barrera a los gases 3b/una capa adhesiva 2b/una capa de resina triturada 6b/una capa externa 5;

20 Capa interna 1 que contiene agente adsorbente/una capa de resina triturada 6a/una capa adhesiva 2a/una capa de barrera a los gases 3a/una capa de absorción de oxígeno 4/una capa de barrera a los gases 3b/una capa adhesiva 2b/una capa de resina triturada 6b/una capa externa 5;

Capa interna 1/una capa de resina triturada 6a que contiene agente adsorbente/una capa adhesiva 2a/una capa de barrera a los gases 3a/una capa de absorción de oxígeno 4/una capa de barrera a los gases 3b/una capa adhesiva 2b/una capa de resina triturada 6b/una capa externa 5;

25 Capa interna 1/una capa de poliolefina que contiene agente adsorbente/una capa adhesiva 2a/una capa de barrera a los gases 3a/una capa de absorción de oxígeno 4/una capa de barrera a los gases 3b/una capa adhesiva 2b/una capa de resina triturada 6b/una capa externa 5;

(Capas de barrera a los gases 3a y 3b)

30 En el recipiente multicapa de la presente invención, las capas de barrera a los gases 3a y 3b comprenden un copolímero de etileno-alcohol vinílico.

35 El copolímero de etileno-alcohol vinílico puede ser conocido por sí mismo. Sin embargo, de forma deseable, el copolímero de etileno-alcohol vinílico es un producto saponificado de un copolímero de etileno-vinilo que tiene un contenido de etileno del 24 al 48 % molar y, específicamente, del 24 al 32 % molar, y se obtiene al saponificar el copolímero de etileno-acetato de vinilo cuyo grado de saponificación no es inferior al 96 % molar y, específicamente, no inferior al 99 % molar.

40 El copolímero de etileno-alcohol vinílico debe tener un peso molecular lo suficientemente grande para formar una película y, de forma deseable, tiene una viscosidad intrínseca de no menos de 0,01 dl/g y, específicamente, no menos de 0,05 dl/g, medido en un disolvente mixto de fenol y agua en una relación en peso de 85 a 15 a 30 °C.

45 El espesor total de las capas de barrera a los gases 3a y 3b en la parte más delgada del recipiente multicapa está en un intervalo de 10 a 52 µm y, preferiblemente, de 10 a 41 µm, manteniendo un requisito previo de que se satisfaga la relación de su espesor anteriormente mencionada al espesor de la capa de absorción de oxígeno 4.

(Capa de absorción de oxígeno 4)

50 En el recipiente multicapa de la invención, la capa de absorción de oxígeno 4 comprende una composición de resina de absorción de oxígeno que contiene el copolímero de etileno-alcohol vinílico y un componente orgánico oxidante.

55 La composición de resina de absorción de oxígeno contiene el copolímero de etileno-alcohol vinílico como matriz y contiene, como componente de absorción de oxígeno, un componente orgánico oxidante que se dispersa en la matriz del copolímero de etileno-alcohol vinílico. Por lo tanto, la composición de resina de absorción de oxígeno tiene una función para bloquear el oxígeno así como una función para absorber y atrapar el oxígeno que penetra a través del mismo. Al mezclarse con una sal de metal de transición, además, la composición de resina de absorción de oxígeno presenta una capacidad de absorción mejorada.

60 El copolímero de etileno-alcohol vinílico es, de forma deseable, el mismo que el copolímero de etileno-alcohol vinílico usado para las capas de barrera a los gases 3a y 3b.

Como componente orgánico oxidante, puede ejemplificarse un polímero que contiene un grupo etilénicamente insaturado. Este polímero tiene un doble enlace carbono-carbono que se puede oxidar fácilmente con oxígeno para así absorber y atrapar oxígeno.

65 El polímero que contiene un grupo etilénicamente insaturado se deriva, por ejemplo, con un polieno como monómero. Los ejemplos adecuados del polieno usado como el monómero incluyen, aunque no se limitan a, dienos

conjugados tales como butadieno e isopreno; dienos no conjugados 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 cíclicos no conjugados como metiltetrahidroindeno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-viniliden-2-norborneno, 6-clorometil-5-isopropenil-2-norborneno y dicitlopentadieno; y trienos y cloroprenos tales como 2,3-diisopropiliden-5-norborneno, 2-etiliden-3-isopropiliden-5-norborneno y 2-propenil-2,2-norbornadieno. Como componente orgánico oxidante, pueden usarse homopolímeros de los polienos anteriores o copolímeros aleatorios o copolímeros de bloques de dos o más de los polienos anteriores, a menudo, en combinación adicional con cualquier otro monómero.

10 Como otros monómeros a copolimerizar con el polieno anterior, pueden ejemplificarse α -olefinas que tienen 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 estos, pueden usarse estireno, viniltrienu, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, metacrilato de metilo y acrilato de etilo.

Entre los polímeros derivados del polieno anterior, los ejemplos preferidos del componente orgánico oxidante son 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), aunque no se limita únicamente a estos. Sus valores de yodo son, de forma deseable, no inferiores a 100 y, específicamente, de aproximadamente 120 a aproximadamente 196.

Además de los polímeros que contienen los grupos etilénicamente insaturados anteriores, se pueden usar, como componentes orgánicos oxidantes, polímeros que por sí mismos pueden oxidarse fácilmente, tales como polipropileno, copolímero de etileno-óxido de carbono y similares.

Se desea que los polímeros oxidantes anteriores y sus copolímeros tengan una viscosidad en el intervalo de 1 a 200 Pa·s a 40 °C desde el punto de vista de la conformabilidad.

30 El catalizador de metal de transición sirve para promover la oxidación del componente orgánico oxidante, y se usa en forma de sal inorgánica, sal orgánica o un complejo de un metal de transición de baja valencia.

Como metal de transición en el catalizador de metal de transición, puede usarse preferiblemente un metal del Grupo VIII de la tabla periódica, tal como hierro, cobalto o níquel. Sin embargo, además puede usarse un metal del Grupo I, como el cobre o la plata, un metal del Grupo IV, como el estaño, el titanio o el zirconio, un metal del Grupo V, como el vanadio, un metal del Grupo VI como el cromo, o un metal del Grupo VII como el manganeso. Entre ellos, se desea específicamente el cobalto, ya que promueve en gran medida la propiedad de absorción de oxígeno (oxidación del componente orgánico oxidante).

40 Como sal inorgánica del metal de transición anterior, puede ejemplificarse un haluro tal como cloruro, una oxisal de azufre tal como sulfato, una sal oxácida de nitrógeno tal como nitrato, o una oxisal de fósforo tal como fosfato y un silicato.

45 Como sal orgánica del metal de transición, se puede ejemplificar un carboxilato, un sulfonato y un fosfonato. Sin embargo, entre ellos se desea el carboxilato para alcanzar el objetivo de la invención. Sus ejemplos concretos incluyen sales de metales de transición tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido isopropiónico, ácido butanoico, ácido 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 araquídico, ácido linderico, ácido tsuzuico, ácido petroselinico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquidónico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido sulfámico y ácido nafténico.

50 Como complejo del metal de transición, se pueden ejemplificar complejos con β -dicetona o éster β -ceto-ácido. Como β -dicetona o éster β -ceto-ácido, puede ejemplificarse acetilacetona, acetoacetato de etilo, 1,3-ciclohexadiona, metilbis-1,3-ciclohexadiona, 2-bencil-1,3-ciclohexadiona, acetiltetralona, palmitoiltetralona, estearoiltetralona, benzoiltetralona, 2-acetilciclohexanona, 2-benzoilciclohexanona, 2-acetil-1,3-ciclohexadiona, benzoil-p-clorobenzoilmetano, bis (4-metilbenzoil) metano, bis (2-hidroxibenzoil) metano, benzoilacetona, tribenzoilmetano, diacetilbenzoilmetano, estearoilbenzoilmetano, palmitoilbenzoilmetano, lauroilbenzoilmetano, dibenzoilmetano, bis (4-clorobenzoil) metano, benzoilacetilfenilmetano, estearoil (4-metoxibenzoil) metano, butanoilacetona, diestearoilmetano, estearoilacetona, bis (ciclohexanoil) metano y dipivaloilmetano.

65 El componente orgánico oxidante mencionado anteriormente y el catalizador de metal de transición se dispersan en el copolímero de etileno-alcohol vinílico. El componente de absorción de oxígeno (específicamente, el componente orgánico oxidante) se disipa al absorber oxígeno, lo que representa una disminución gradual de la capacidad de absorción de oxígeno. Sin embargo, con el componente de absorción de oxígeno disperso en el copolímero de etileno-alcohol vinílico que tiene unas altas propiedades de barrera al oxígeno, se permite suprimir la disipación de la

capacidad de absorción de oxígeno y mantener la capacidad de absorción de oxígeno durante períodos prolongados de tiempo.

5 En la capa de absorción de oxígeno 4, se desea usar el componente orgánico oxidante 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 de etileno-alcohol vinílico, y usar el catalizador de metal de transición en una cantidad de 10 a 1000 ppm y, específicamente, de 50 a 500 ppm calculado como metal.

10 El espesor de la capa de absorción de oxígeno 4 en la parte más delgada del recipiente multicapa está en un intervalo de 3 a 45 μm y, preferiblemente, de 5 a 34 μm , manteniendo el requisito previo de que se ha satisfecho una relación de su espesor con respecto al espesor de las capas de barrera a los gases 3a, 3b.

(Capa interna 1)

15 En el recipiente multicapa de la invención, la capa interna 1 comprende una poliolefina.

20 Como poliolefina, se pueden ejemplificar polietilenos (PE) como polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno lineal de muy baja densidad (LVLDPE), así como polipropileno isotáctico, polipropileno sindiotáctico, homopolipropileno, polipropileno (PP), copolímero de etileno-propileno, polibuteno-1, copolímero de etileno-buteno-1, copolímero de propileno-buteno-1, copolímero de etileno-propileno-buteno-1, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de olefina reticulado iónicamente (ionómero) o mezclas de los mismos. Específicamente, se desea usar un polímero de propileno cristalino desde el punto de vista de la resistencia al calor durante la esterilización en autoclave. En concreto, se puede usar un homopolipropileno o un copolímero aleatorio o un copolímero de bloques principalmente de propileno, siempre que sea cristalino. Desde el punto de vista de lograr resistencia al choque, además, se puede añadir un componente de polietileno o elastómero en cantidades en un intervalo en el que no perjudican la resistencia al calor.

30 Se desea que el polipropileno tenga un índice de fusión (MFR) en un intervalo de 0,1 a 5,0 g/10 min. (norma JISK 6758).

El espesor de la capa interna 1 en la parte más delgada del recipiente multicapa está, de forma deseable, en un intervalo de 10 a 150 μm y, específicamente, de 15 a 100 μm .

35 (Capa que contiene agente adsorbente)

40 En la presente invención, el agente adsorbente está contenido en la capa en el interior de la capa de barrera a los gases 3a. Entre la capa de barrera a los gases 3a y la capa interna 1, además, se puede proporcionar una capa de olefina y una capa de resina triturada además de la capa adhesiva 2a, y el agente adsorbente está contenido en estas capas y, específicamente, en la olefina tal como polipropileno.

45 Como agente adsorbente, se puede usar el que se conoce hasta ahora y, preferiblemente, un polvo de arcilla activa obtenido tratando, con un ácido, un material inorgánico poroso que comprende principalmente un silicato, tal como un mineral de arcilla de esmectita, tal como zeolita o montmorillonita. Específicamente, se desea la zeolita con alto contenido en sílice que es la zeolita ZSM5 de tipo Na (relación de sílice/alúmina no inferior a 100) que tiene una excelente función para atrapar el olor del polímero específico de los plásticos y atrapar el producto oxidado y descompuesto descrito anteriormente.

50 Se desea que el agente adsorbente esté contenido normalmente en una cantidad del 0,5 al 10 % en peso en la capa que va a contener el agente adsorbente.

(Capa externa 5)

55 En el recipiente multicapa de la presente invención, la capa externa 5 puede formarse usando la poliolefina que se ha descrito anteriormente con respecto a la capa interna 1 y usando, específicamente, el polipropileno como la capa interna 1.

La capa externa tiene, de forma deseable, un espesor en un intervalo de 10 a 150 μm y, específicamente, de 15 a 100 μm .

60 (Capas adhesivas 2a y 2b)

65 En el recipiente multicapa de la invención, el copolímero de etileno-alcohol vinílico que constituye la capa de barrera a los gases 4 tiene poca adherencia a las capas 1 y 5 de poliolefina que son las capas interna y externa. Por lo tanto, las capas adhesivas 2a y 2b están interpuestas entre ellas.

Como dicha resina adhesiva, puede ejemplificarse una resina termoplástica que contiene grupos carbonilo (-CO-) basados en el ácido carboxílico, anhídrido carboxílico, carboxilato, amida de ácido carboxílico o éster de ácido carboxílico en la cadena principal o en las cadenas laterales de los mismos a una concentración de 1 a 700 miliequivalentes (meq)/100 g de resina y, específicamente, de 10 a 500 (meq)/100 g de resina.

5 Los ejemplos preferidos de la resina adhesiva incluyen copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de olefina reticulado iónicamente, polietileno injertado con anhídrido maleico, polipropileno modificado con anhídrido maleico, polipropileno injertado con anhídrido maleico, poliolefina injertada con ácido acrílico, copolímero de etileno-acetato de vinilo, y mezcla de copolímero de etileno-alcohol vinílico y resina de olefina modificada con anhídrido maleico.
 10 Los ejemplos específicamente preferidos son el polipropileno modificado con anhídrido maleico y el polipropileno injertado con anhídrido maleico. Las resinas adhesivas se pueden usar en un tipo o en una combinación de dos o más tipos, y, además, pueden usarse añadiéndose a la resina de olefina.

(Otras capas)

15 En el recipiente multicapa de la presente invención, la constitución básica, además, puede combinarse con cualquier otra capa. En este caso, como se ha descrito anteriormente, se desea formar una capa de una resina triturada.

20 Como resina triturada, puede usarse preferiblemente una lámina que contiene una resina que comprende principalmente una resina de poliolefina, y restos pulverizados generados en la etapa de formar recipientes tales como tazas y botellas. Aunque puede usarse solo la resina triturada, se desea usar la poliolefina virgen en una cantidad no superior al 75 % en masa desde el punto de vista de la transparencia que suprime la fluidez desigual, la apariencia del recipiente tal como el color que suprime la formación de goma, de material no fundido, de gel o de carbonización, y desde el punto de vista de la conformabilidad.

25 En el recipiente multicapa de la presente invención, la capa de barrera a los gases, la capa de absorción de oxígeno y las capas interna y externa pueden mezclarse, según se requiera, con agentes de combinación conocidos tales como una carga, agente colorante, estabilizador térmico, estabilizador de envejecimiento, antioxidante, agente antienviejimiento, fotoestabilizador, absorbente de rayos ultravioleta, agente antiestático, lubricante como jabón o
 30 cera de metal, resina de reformado o caucho de acuerdo con la receta conocida.

(Producción de los recipientes multicapa)

35 El recipiente multicapa de la presente invención que tiene la estructura de capa mencionada anteriormente se puede producir mediante un método conocido para producir recipientes multicapa.

40 Por ejemplo, se produce una película u lámina multicapa mediante el método de revestimiento por extrusión, laminación en sándwich o laminación en seco de las películas que se han formado previamente, y conformando la película o la lámina en un recipiente multicapa en forma de taza, bandeja o similar mediante la conformación al vacío o la conformación al vacío/aire comprimido, tal como la conformación con ayuda de un émbolo, o mediante la extrusión y conformación por compresión de una masa de resina.

45 Además, se forma un recipiente multicapa con forma de botella o similar formando una preforma que tiene una estructura de capa predeterminada mediante formación por inyección o extrusión, después de lo cual se forma la preforma obtenida mediante moldeo por soplado o similar. O bien, el recipiente multicapa se forma extruyendo una resina fundida para encapsular una resina de capa intermedia mediante la fusión en una matriz multicapa, y luego la resina fundida se corta en una parte donde no está presente resina en la capa intermedia y se coloca en un molde, para a continuación conformar por compresión con el molde central.

50 Para formar un recipiente multicapa que tiene un espesor no superior a 360 μm en la parte más delgada, tal como una taza, bandeja o similar, se forma una hoja laminada que tiene un espesor de 500 a 2000 μm aunque puede variar dependiendo de L/D (diámetro de la boca (D) y altura (L)) del recipiente que se va a formar. La lámina multicapa se somete a continuación a la conformación al vacío o conformación al vacío/aire comprimido como la formación con ayuda de un émbolo.

55 Ejemplos

La invención se describirá ahora con más detalle con referencia a los Ejemplos que, sin embargo, de ninguna manera limitan la invención.

60 1. Métodos de medición.

(Medición del espesor de la porción más delgada del recipiente multicapa)

65 Mediante el uso de un Magna-Mike, el recipiente multicapa se midió por su espesor en la parte más delgada.

Además, la sección transversal del recipiente cerca de su parte más delgada se raspó con un espesor de 30 µm usando un micrótopo. Usando un microscopio óptico, se midió la capa de barrera a los gases 3a, la capa de barrera a los gases 3b y la capa de absorción de oxígeno 4 para sus espesores.

5 2. Métodos de evaluación.

(Evaluación de la propiedad de barrera de los recipientes multicapa)

10 Se puso un mililitro de agua destilada en el recipiente multicapa, y la porción de boca se selló herméticamente con calor con un elemento de tapa de polipropileno (capa interna)/lámina de aluminio/poliéster (capa externa) en una atmósfera de nitrógeno. El recipiente multicapa se sometió al tratamiento de ducha de esterilización en autoclave a 120 °C durante 30 minutos. Después de dejar reposar durante 3 días a temperatura normal, se midió la concentración de oxígeno en el recipiente usando una cromatografía de gases (GC-14A, fabricada por Shimazu Co.).

15 Como índice de disminución de la propiedad de barrera de oxígeno a través del tratamiento en autoclave, los recipientes con una concentración de oxígeno no superior al 0,05 % se clasificaron como o con respecto a que casi no había penetrado oxígeno antes y después del tratamiento en autoclave, y los recipientes que tienen una concentración de oxígeno superior al 0,05 % se clasificaron como x.

20 (Evaluación de la absorción de oxígeno residual de los recipientes multicapa).

25 El recipiente multicapa justo después del tratamiento de esterilización en autoclave se cortó en trozos finos, y aproximadamente 3 a 4 g de este se introdujeron en un recipiente impermeable al oxígeno [Hiretoflex: HR78-84, fabricado por Toyo Seikan Co. (polipropileno en forma de copa/lámina de acero/recipiente de capa laminada de polipropileno)] que tiene una capacidad de 85 cm³ y en la cual se puso 1 cm³ de agua destilada. El recipiente se selló con calor con un elemento de tapa que comprende polipropileno (capa interna)/lámina de aluminio/poliéster (capa externa) a la atmósfera (concentración de oxígeno del 20 %). El recipiente se almacenó durante 40 días bajo unas condiciones de 50 °C, y la concentración de oxígeno en el recipiente se midió usando la cromatografía de gases (GC-14A, fabricada por Shimazu Co.). De los valores medidos, las cantidades introducidas y el espesor de la capa de absorción de oxígeno del recipiente multicapa, se calculó la cantidad de oxígeno absorbido por gramo de la composición de resina de absorción de oxígeno usada para la capa de absorción de oxígeno.

35 (Evaluación funcional)

El recipiente multicapa se llenó completamente con agua destilada, y su porción de boca se selló con calor con un elemento de cobertura de polipropileno (capa interna)/lámina de aluminio/poliéster (capa externa). Después de eso, el recipiente multicapa se sometió al tratamiento de ducha de esterilización en autoclave a 120 °C durante 30 minutos y, posteriormente, se evaluó funcionalmente por los miembros del jurado. La evaluación se basó en la ausencia de sabor ⊙, sabe un poco ◦, sabe Δ o sabe considerablemente ×.

40 (Evaluación de la conformabilidad de los recipientes multicapa)

45 El recipiente multicapa con formado en forma de copa se evaluó por su apariencia a simple vista. El recipiente se clasificó como o si no había problema, Δ si era irregular o estaba blanqueado en un ligero grado, o × si era irregular o si su espesor era irregular en un grado considerable.

3. Método de preparación.

50 (Preparación del lote maestro de adsorción)

Mediante el uso de una extrusora biaxial, se amasó en estado fundido un polipropileno [(Noblen FH1016, fabricado por Sumitomo Kagaku Co.), MFR 0,5 g/10 min (norma JIS K 7210)] a una temperatura de formación de 230 °C. Usando un alimentador de polvo, se añadió la zeolita de alto contenido de sílice (Silton MT-100C-100, fabricada por Mizusawa Kagaku Kogyo Co.) que era la zeolita ZSM5 de tipo Na en una cantidad del 10 % en peso con respecto al polipropileno para de ese modo preparar un lote maestro.

(Preparación de los recipientes multicapa)

60 Usando una máquina de formación de láminas multicapa, se preparó una lámina multicapa de una constitución de capa deseada. Después de eso, se formó una copa, es decir, un recipiente multicapa utilizando una máquina de conformación al vacío/aire comprimido ayudado por un émbolo. La temperatura de formación fue de aproximadamente 180 °C.

65

(Ejemplo 1)

Al preparar la lámina multicapa, la capa externa se formó usando una resina de polipropileno, la capa adhesiva se formó usando un polipropileno modificado con ácido, la capa de absorción de oxígeno se formó usando una composición de resina de absorción de oxígeno (Evar AP461B, fabricado por Kuraray Co.) que contiene un copolímero de etileno-alcohol vinílico como material de base, y la capa de barrera a los gases se formó usando un copolímero de etileno-alcohol vinílico.

La lámina preparada poseía un espesor de 0,9 mm, y una constitución de capa y una relación de capas, desde el interior del recipiente, de una capa que contiene agente adsorbente (10 % en peso)/una capa de resina triturada 6a (31,5 % en peso)/una capa adhesiva 2a (2 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3a (5 % en peso)/una capa de absorción de oxígeno 4 (3 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3b (5 % en peso)/una capa adhesiva 2b (2 % en peso)/una capa de resina triturada 6b (31,5 % en peso)/una capa externa 5 (10 % en peso). La capa de resina triturada se mezcló con la resina triturada y la resina de polipropileno en una cantidad de 50 partes en peso cada una y, adicionalmente, con un dispersante (GF-31, fabricado por Kuraray Co.). La resina triturada consistía en gránulos de la lámina multicapa provista con la capa de absorción de oxígeno y los desperdicios generados durante la formación de las copas que se pulverizaron usando una trituradora. La capa que contiene el agente adsorbente se formó mezclando la resina de polipropileno con el lote maestro adsorbente mencionado anteriormente en una cantidad tal que la concentración del agente adsorbente en la capa fue del 2 % en peso. A continuación, se formó una copa para preparar un recipiente multicapa que tiene un volumen de 75 cm³. El recipiente multicapa obtenido se midió y se evaluó por sus propiedades como se ha descrito anteriormente. Se evaluó el recipiente multicapa, que tenía unas altas propiedades de barrera incluso después del tratamiento en autoclave. Los resultados evaluados funcionalmente y la conformabilidad también fueron favorables.

(Ejemplo 2)

Se preparó un recipiente multicapa, se midió y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1, pero cambiando la relación de capas para que fuera, desde el interior del recipiente, de una capa que contiene agente adsorbente (10 % en peso)/una capa de resina triturada 6a (30,5 % en peso)/una capa adhesiva 2a (2 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3a (5 % en peso)/una capa de absorción de oxígeno 4 (5 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3b (5 % en peso)/una capa adhesiva 2b (2 % en peso)/una capa de resina triturada 6b (30,5 % en peso)/una capa externa 5 (10 % en peso). Se evaluó el recipiente multicapa, que tenía altas propiedades de barrera incluso después del tratamiento en autoclave, y la conformabilidad también era favorable. Sin embargo, en la evaluación funcional, se sintió un ligero grado de sabor presumiblemente debido al producto oxidado y descompuesto. La causa se debió presumiblemente a un pequeño espesor de la capa de barrera a los gases 3a y debido a una gran cantidad de la composición de resina de absorción de oxígeno contenida en la capa de resina triturada.

(Ejemplo 3)

Se preparó un recipiente multicapa, se midió y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero cambiando el espesor de la lámina a 1,0 mm. Se evaluó el recipiente multicapa, que tenía unas altas propiedades de barrera incluso después del tratamiento en autoclave. Los resultados evaluados funcionalmente y la conformabilidad también fueron favorables.

(Ejemplo 4)

Se preparó un recipiente multicapa, se midió y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero cambiando el espesor de la lámina a 1,2 mm y la relación de capas para que fuera, desde el interior del recipiente, de una capa que contiene agente adsorbente (10 % en peso)/una capa de resina triturada 6a (32 % en peso)/una capa adhesiva 2a (2 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3a (4 % en peso)/una capa de absorción de oxígeno 4 (4 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3b (4 % en peso)/una capa adhesiva 2b (2 % en peso)/una capa de resina triturada 6b (32 % en peso)/una capa externa 5 (10 % a peso). Se evaluó el recipiente multicapa, que tenía unas altas propiedades de barrera incluso después del tratamiento en autoclave. Los resultados evaluados funcionalmente y la conformabilidad también fueron favorables.

(Ejemplo 5)

Se preparó un recipiente multicapa, se midió y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero cambiando el espesor de la lámina a 1,2 mm y la relación de capas para que fuera, desde el interior del recipiente, de una capa que contiene agente adsorbente (10 % en peso)/una capa de resina triturada 6a (29 % en peso)/una capa adhesiva 2a (2 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3a (6 % en peso)/una capa de absorción de oxígeno 4 (6 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3b (6 % en peso)/una capa adhesiva 2b (2 % en peso)/una capa de resina triturada 6b (29 % en peso)/una capa externa 5 (10 % a peso).

Se evaluó el recipiente multicapa, que tenía unas altas propiedades de barrera incluso después del tratamiento en autoclave. Los resultados evaluados funcionalmente también fueron favorables. En cuanto a la conformabilidad de la

copa, la apariencia fue ligeramente irregular. La causa se debió presumiblemente a que las capas de barrera a los gases 3a, 3b y la capa de absorción de oxígeno 4 poseían grandes espesores, la lámina multicapa se extendió en gran medida, y el copolímero de etileno-alcohol vinílico se estiró de manera irregular.

5 (Ejemplo 6)

Se preparó un recipiente multicapa, se midió y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero cambiando el espesor de la lámina a 1,2 mm y la relación de capas para que fuera, desde el interior del recipiente, de una capa que contiene agente adsorbente (10 % en peso)/una capa de resina triturada 6a (33,5 % en peso)/una capa adhesiva 2a (2 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3a (3 % en peso)/una capa de absorción de oxígeno 4 (3 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3b (3 % en peso)/una capa adhesiva 2b (2 % en peso)/una capa de resina triturada 6b (33,5 % en peso)/una capa externa 5 (10 % en peso peso). Se evaluó el recipiente multicapa, que tenía unas altas propiedades de barrera incluso después del tratamiento en autoclave. Los resultados evaluados funcionalmente y la conformabilidad también fueron favorables.

15 (Ejemplo 7)

Se preparó un recipiente multicapa, se midió y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 3, pero mezclando la capa que contiene el agente adsorbente con el agente adsorbente a una concentración del 8 % en peso. Se evaluó el recipiente multicapa, que tenía unas altas propiedades de barrera incluso después del tratamiento en autoclave. Los resultados evaluados funcionalmente y la conformabilidad también fueron favorables. Específicamente, podría evaluarse funcionalmente una mejora distinta en el efecto derivado de un aumento en la cantidad del agente adsorbente.

25 (Ejemplo 8)

Se preparó un recipiente multicapa, se midió y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 3 pero cambiando la constitución de la capa y la relación de capas para que fuera, desde el interior del recipiente, de una capa interna 1 (10 % en peso)/una capa que contiene agente adsorbente (31,5 % en peso)/una capa adhesiva 2a (2 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3a (5 % en peso)/una capa de absorción de oxígeno 4 (3 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3b (5 % en peso)/una capa adhesiva 2b (2 % en peso)/una capa de resina triturada 6b (31,5 % en peso)/una capa externa 5 (10 % en peso). La capa interna 1 se formó utilizando el polipropileno, y la capa que contenía el agente adsorbente se mezcló con el polipropileno y el lote maestro del agente adsorbente mencionado anteriormente en cantidades tales que la concentración del agente adsorbente en la capa fue del 2,7 % en peso. Se evaluó el recipiente multicapa, que tenía unas altas propiedades de barrera incluso después del tratamiento en autoclave. Los resultados evaluados funcionalmente y la conformabilidad también fueron favorables. Específicamente, la propiedad de retención del sabor mejorada podría evaluarse funcionalmente como resultado de no formar la capa de resina triturada 6a.

40 (Ejemplo comparativo 1)

Se preparó un recipiente multicapa, se midió y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero cambiando la constitución de la capa y la relación de capas para que fuera, desde el interior del recipiente, de una capa que contiene agente adsorbente (10 % en peso)/una capa de resina triturada 6a (33,5 % en peso)/una capa adhesiva 2a (2 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3a (3 % en peso)/una capa de absorción de oxígeno 4 (3 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3b (3 % en peso)/una capa adhesiva 2b (2 % en peso)/una capa de resina triturada 6b (33,5 % en peso)/una capa externa 5 (10 % en peso). La propiedad de barrera era pobre y la evaluación funcional también era pobre. La causa se debió presumiblemente a que las capas de barrera a los gases 3a, 3b y la capa 4 de absorción de oxígeno poseían todos espesores tan pequeños que no podían evitar la penetración de oxígeno o el olor procedente del producto oxidado y descompuesto.

(Ejemplo comparativo 2)

Se preparó un recipiente multicapa, se midió y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero cambiando el espesor de la lámina a 1,2 mm y la relación de capas para que fuera, desde el interior del recipiente, de una capa que contiene agente adsorbente (10 % en peso)/una capa de resina triturada 6a (32,5 % en peso)/una capa adhesiva 2a (2 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3a (5 % en peso)/una capa de absorción de oxígeno 4 (1 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3b (5 % en peso)/una capa adhesiva 2b (2 % en peso)/una capa de resina triturada 6b (32,5 % en peso)/una capa externa 5 (10 % en peso peso). La evaluación funcional estuvo libre de problemas, pero la propiedad de barrera fue pobre. La causa se debió presumiblemente al espesor demasiado pequeño de la capa de absorción de oxígeno 4. A pesar de que las capas de barrera a los gases 3a y 3b poseían espesores suficientemente grandes, el oxígeno penetrado no se pudo absorber, lo que indica que hay un equilibrio que juega un papel importante entre los espesores de la capa de absorción de oxígeno y las capas de barrera a los gases.

65

(Ejemplo comparativo 3)

Se preparó un recipiente multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero cambiando el espesor de la lámina a 1,2 mm y la relación de capas para que fuera, desde el interior del recipiente, de una capa que contiene agente adsorbente (10 % en peso)/una capa de resina triturada 6a (27,5 % en peso)/una capa adhesiva 2a (2 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3a (7 % en peso)/una capa de absorción de oxígeno 4 (7 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3b (7 % en peso)/una capa adhesiva 2b (2 % en peso)/una capa de resina triturada 6b (27,5 % en peso)/una capa externa 5 (10 % en peso). La copa no se pudo formar debido a un espesor muy variable e irregular. Esto se debe presumiblemente al copolímero de etileno-alcohol vinílico que se añadió en grandes cantidades a las capas de barrera a los gases 3a, 3b y a la capa de absorción de oxígeno 4.

(Ejemplo comparativo 4)

Se preparó un recipiente multicapa, se midió y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero cambiando el espesor de la lámina a 1,2 mm y la relación de capas para que fuera, desde el interior del recipiente, de una capa que contiene agente adsorbente (10 % en peso)/una capa de resina triturada 6a (34,5 % en peso)/una capa adhesiva 2a (2 % en peso)/una capa de absorción de oxígeno 4 (2 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3b (5 % en peso)/una capa adhesiva 2b (2 % en peso)/una capa de resina triturada 6b (34,5 % en peso)/una capa externa 5 (10 % en peso). La propiedad de barrera y la evaluación funcional fueron pobres debido a la ausencia de la capa de barrera a los gases 3a.

(Ejemplo comparativo 5)

Se preparó un recipiente multicapa, se midió y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero cambiando el espesor de la lámina a 1,2 mm y la relación de capas para que fuera, desde el interior del recipiente, de una capa que contiene agente adsorbente (10 % en peso)/una capa de resina triturada 6a (34,5 % en peso)/una capa adhesiva 2a (2 % en peso)/una capa de barrera a los gases 3a (5 % en peso)/una capa de absorción de oxígeno 4 (2 % en peso)/una capa adhesiva 2b (2 % en peso)/una capa de resina triturada 6b (34,5 % en peso)/una capa externa 5 (10 % en peso). La propiedad de barrera era pobre debido a la ausencia de la capa de barrera a los gases 3b.

(Ejemplo comparativo 6)

Se preparó un recipiente multicapa, se midió y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 3 pero cambiando la capa que contiene el agente adsorbente a una capa de resina de polipropileno. La evaluación funcional fue pobre ya que no contenía ningún agente adsorbente.

(Ejemplo comparativo 7)

En la preparación de una lámina multicapa, se usó una resina de polipropileno para formar las capas interna y externa, se usó una resina adhesiva para formar la capa adhesiva y se usó una resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico para formar las capas de barrera a los gases.

La lámina preparada poseía un espesor de 1,2 mm, y su constitución y relación de capas eran, desde el interior del recipiente, de una capa interna (10 % en peso)/una capa de resina triturada (33 % en peso)/una capa adhesiva (2 % en peso)/una capa de barrera a los gases (10 % en peso)/una capa adhesiva (2 % en peso)/una capa de resina triturada (33 % en peso)/una capa externa (10 % en peso). La capa de resina triturada se mezcló con la resina triturada y la resina de polipropileno, cada una en una cantidad de 50 partes en peso y, adicionalmente, con un agente dispersante (GF-31, fabricado por Kuraray Co.) en una cantidad de 3 partes en peso. La resina triturada estaba en forma de gránulos obtenidos pulverizando, con una trituradora, los restos generados en la formación de la lámina multicapa y las copas. A continuación, se formó una copa para preparar un recipiente multicapa de un volumen de 75 cm³. El recipiente multicapa obtenido se midió y se evaluó como se describe anteriormente. Como resultado, el oxígeno ha penetrado en mayores cantidades durante el tratamiento en autoclave ya que no había ninguna capa de absorción de oxígeno.

(Ejemplo de referencia)

Se examinó un recipiente de plástico multicapa para autoclave que se ha chapado en el mercado. Se utilizaron el análisis térmico (DSC), los espectros de absorción de rayos infrarrojos (FT-IR) y un microscopio óptico para garantizar que el material, la constitución de la capa y la esterilización en autoclave se realizaran. Se determinó que el recipiente multicapa poseía capas internas y externas de un polipropileno y la capa de barrera a los gases de un copolímero de etileno-alcohol vinílico. A partir de los espectros del análisis térmico, se observó relajación en la entalpía debido a la histéresis térmica a una temperatura superior a 100 °C y a partir de la cual se consideró que se había llevado a cabo la esterilización en autoclave. El recipiente multicapa poseía un espesor de 434 µm en su porción más delgada, y la capa de copolímero de etileno-alcohol vinílico poseía un espesor de 34,1 µm. Además, la propiedad de barrera se evaluó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, y se confirmó un alto grado de

permeación de oxígeno.

La Tabla 1 muestra los espesores de las láminas multicapa preparadas en las condiciones mencionadas anteriormente y las constituciones de las capas de los recipientes multicapa, y la Tabla 2 muestra los resultados medidos y evaluados de los mismos.

Al emplear las constituciones de capas y las relaciones de capas de la presente invención como resultará obvio en las Tablas 1 y 2, se obtuvieron excelentes propiedades de barrera al oxígeno y propiedades de retención del sabor incluso después de la esterilización por calentamiento a pesar de que los recipientes tenían espesores reducidos.

10

Tabla 1

	*	Constitución de la capa
Ej. 1	0,9 mm	interna) de agente adsorbente/triturada 6a/adhesiva 2a/de barrera a los gases 3a/de absorción de oxígeno 4/de barrera a los gases 3b/adhesiva 2b/triturada 6b/externa 5 (externa
Ej. 2	0,9 mm	interna) de agente adsorbente/triturada 6a/adhesiva 2a/de barrera a los gases 3a/de absorción de oxígeno 4/de barrera a los gases 3b/adhesiva 2b/triturada 6b/externa 5 (externa
Ej. 3	1,0 mm	interna) de agente adsorbente/triturada 6a/adhesiva 2a/de barrera a los gases 3a/de absorción de oxígeno 4/de barrera a los gases 3b/adhesiva 2b/triturada 6b/externa 5 (externa
Ej. 4	1,2 mm	interna) de agente adsorbente/triturada 6a/adhesiva 2a/de barrera a los gases 3a/de absorción de oxígeno 4/de barrera a los gases 3b/adhesiva 2b/triturada 6b/externa 5 (externa
Ej. 5	1,2 mm	interna) de agente adsorbente/triturada 6a/adhesiva 2a/de barrera a los gases 3a/de absorción de oxígeno 4/de barrera a los gases 3b/adhesiva 2b/triturada 6b/externa 5 (externa
Ej. 6	1,2 mm	interna) de agente adsorbente/triturada 6a/adhesiva 2a/de barrera a los gases 3a/de absorción de oxígeno 4/de barrera a los gases 3b/adhesiva 2b/triturada 6b/externa 5 (externa
Ej. 7	1,0 mm	interna) de agente adsorbente/triturada 6a/adhesiva 2a/de barrera a los gases 3a/de absorción de oxígeno 4/de barrera a los gases 3b/adhesiva 2b/triturada 6b/externa 5 (externa
Ej. 8	1,0 mm	interna) capa interna 1/de agente adsorbente/adhesiva 2a/de barrera a los gases 3a/de absorción de oxígeno 4/de barrera a los gases 3b/adhesiva 2b/triturada 6b/externa 5 (externa
Ej. Comp. 1	0,9 mm	interna) de agente adsorbente/triturada 6a/adhesiva 2a/de barrera a los gases 3a/de absorción de oxígeno 4/de barrera a los gases 3b/adhesiva 2b/triturada 6b/externa 5 (externa
Ej. Comp. 2	1,2 mm	interna) de agente adsorbente/triturada 6a/adhesiva 2a/de barrera a los gases 3a/de absorción de oxígeno 4/de barrera a los gases 3b/adhesiva 2b/triturada 6b/externa 5 (externa
Ej. Comp. 3	1,2 mm	interna) de agente adsorbente/triturada 6a/adhesiva 2a/de barrera a los gases 3a/de absorción de oxígeno 4/de barrera a los gases 3b/adhesiva 2b/triturada 6b/externa 5 (externa
Ej. Comp. 4	1,2 mm	interna) de agente adsorbente/triturada 6a/adhesiva 2a/de absorción de oxígeno 4/de barrera a los gases 3b/adhesiva 2b/triturada 6b/externa 5 (externa
Ej. Comp. 5	1,2 mm	interna) de agente adsorbente/triturada 6a/adhesiva 2a/de barrera a los gases 3a/de absorción de oxígeno 4/adhesiva 2b/triturada 6b/externa 5 (externa
Ej. Comp. 6	1,0 mm	interna) de capa interna 1/triturada 6a/adhesiva 2a/de barrera a los gases 3a/de absorción de oxígeno 4/de barrera a los gases 3b/adhesiva 2b/triturada 6b/externa 5 (externa
Ej. Comp. 7	1,2 mm	interna) de capa interna/triturada/adhesiva/de barrera a los gases/adhesiva/triturada/externa (externa
*: Espesor de la lámina de multicapa		

Tabla 2

	Medición del espesor de la porción más delgada							
	Recipiente multicapa µm	Capa de barrera a los gases 3a	Capa de barrera a los gases 3b	Capa de absorción de oxígeno 4	3a + 3b	3a + 3b + 4	3a + 3b t 4/ espesor de la porción más delgada	
		µm	µm	µm	µm	µm		
Ej. 1	198	7,8	7,8	4,9	15,6	20,5	0,10	
Ej. 2	198	7,9	7,9	8,2	15,8	24,0	0,12	
Ej. 3	214	8,5	8,5	5,3	17,0	22,3	0,10	
Ej. 4	323	10,2	10,2	10,6	20,4	31,0	0,10	
Ej. 5	304	14,6	14,6	15,2	29,2	44,4	0,15	
Ej. 6	356	8,4	8,4	8,7	16,8	25,5	0,07	
Ej. 7	220	8,7	8,7	5,4	17,4	22,8	0,10	
Ej. 8	220	8,7	8,7	5,4	17,4	22,8	0,10	
Ej. Comp. 1	200	4,7	4,7	4,9	9,4	14,3	0,07	
Ej. Comp. 2	330	13,0	13,0	2,7	26,0	28,7	0,09	
Ej. Comp. 3	(330)	(18,6)	(18,6)	(19,4)	(37,2)	(56,6)	0,17	
Ej. Comp. 4	333	0,0	13,0	5,4	13,0	18,4	0,06	
Ej. Comp. 5	333	13,0	0,0	5,4	13,0	18,4	0,06	
Ej. Comp. 6	214	8,5	8,5	µm	17,0	-	-	
Ej. Comp. 7	330	EVOH 25,9 µm					-	-
Ej. Ref.	434	EVOH 34,1 µm					-	-

Tabla 2 (continuación)

	Propiedades de barrera del recipiente multicapa %	Absorción de oxígeno residual del recipiente multicapa		Evaluación funcional	Evaluación de la conformabilidad del recipiente multicapa
			cm ³ /g		
Ej. 1	o (0,02 o inferior)		26,0	o	o
Ej. 2	o (0,02 o inferior)		24,4	Δ	o
Ej. 3	o (0,02 o inferior)		27,9	o	o
Ej. 4	o (0,02 o inferior)		28,5	o	o
Ej. 5	o (0,02 o inferior)		30,6	o	Δ
Ej. 6	o (0,02 o inferior)		-	o	o
Ej. 7	o (0,02 o inferior)		27,9	o-⊖	o
Ej. 8	o (0,02 o inferior)		27,9	o-⊖	o
Ej. Comp. 1	x (0,070)		22,3	Δ	o
Ej. Comp. 2	x		-	o	o
Ej. Comp. 3	-		-	-	x
Ej. Comp. 4	x		-	x	o
Ej. Comp. 5	x		-	o	o
Ej. Comp. 6	o (0,02 o inferior)		27,9	x	o
Ej. Comp. 7	x (0,300)		0,0	o-⊖	o
Ej. Ref.	x (0,200)		0,0	-	-

Aplicabilidad industrial:

Incluso cuando se somete a condiciones de alta temperatura y alta humedad tales como la esterilización en autoclave, el recipiente multicapa de la presente invención no permite que disminuya la propiedad de barrera al oxígeno, mantiene excelentes propiedades de barrera al oxígeno durante períodos prolongados de tiempo y evita de manera efectiva una disminución en la propiedad para retener el sabor del contenido causado por el producto oxidado y descompuesto como resultado de la reacción de absorción de oxígeno. Por lo tanto, el recipiente multicapa de la presente invención se puede usar eficazmente para contener una variedad de tipos de contenidos tales como bebidas y alimentos y, específicamente, para contener contenidos que se van a someter a la esterilización por calor tal como la esterilización en autoclave.

Además, el espesor no es superior a 360 μm en la parte más delgada, lo que representa un peso ligero y una ventaja económica, lo que permite que el recipiente se utilice eficazmente para contener productos generales que se producen en serie.

Los contenidos que pueden contener pueden ser, aunque no exclusivamente, bebidas tales como cerveza, vino, jugos de fruta, refrescos carbonatados, etc., así como frutas, frutos secos, verduras, productos cárnicos, alimentos para bebés, café, mermeladas, mayonesa, ketchup, aceites comestibles, aderezos, salsas, alimentos hervidos en soja, productos lácteos, pescado procesado, alimentos para bebés, alimentos para mascotas, etc. y, además, medicamentos, cosméticos, gasolina y similares que están sujetos a degradación en presencia de oxígeno.

Además, el recipiente de la presente invención presenta una transparencia excelente y se puede usar favorablemente como un recipiente de envasado que requiere transparencia.

25 Descripción de los números de referencia:

- | | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| 1 capa interna | 2 capas adhesivas |
| 3 capa de barrera a los gases | 4 capa de absorción de oxígeno |
| 5 capa externa | 6 capa de resina triturada |

REIVINDICACIONES

1. Un recipiente multicapa que tiene una estructura multicapa que incluye al menos:

- 5 una capa interna de poliolefina [1],
una capa adhesiva interna [2a],
una capa interna de barrera a los gases [3a],
una capa de absorción de oxígeno [4],
10 una capa externa de barrera a los gases [3b],
una capa adhesiva externa [2b], y
una capa externa de poliolefina [5],
y que tiene al menos una parte de cuerpo y una parte inferior, en la que:
- 15 dichas capas de barrera a los gases [3a] y [3b] comprenden cada una un copolímero de etileno-alcohol
vinílico, dicha capa interna de barrera a los gases [3a] está situada en el interior de dicha capa de absorción
de oxígeno [4] y dicha capa externa de barrera a los gases [3b] está situada en el exterior de dicha capa de
absorción de oxígeno [4];
dicha capa de absorción de oxígeno [4] comprende una composición de resina de absorción de oxígeno que
20 contiene el copolímero de etileno-alcohol vinílico y un componente orgánico oxidante;
el espesor del recipiente multicapa en la porción más delgada está en un intervalo de 360 a 50 μm ;
el espesor total de la capa interna de barrera a los gases [3a], la capa de absorción de oxígeno [4] y la capa
externa de barrera a los gases [3b] está en un intervalo de 15 a 55 μm ;
el espesor de la capa de absorción de oxígeno [4] es de 3 a 45 μm ;
25 el espesor total de la capa interna de barrera a los gases [3a] y la capa externa de barrera a los gases [3b] es
de 10 a 52 μm ;
la cantidad de oxígeno absorbido después de la esterilización por calor no es inferior a 23 cm^3 por gramo de
la composición de resina de absorción de oxígeno; y
30 está contenido un agente adsorbente, en el lado interno de dicha capa de barrera a los gases interna [3a], (i)
en dicha capa interna de poliolefina [1] o (ii) en una capa que contiene agente adsorbente [6a] que se
proporciona entre dicha capa interna de barrera a los gases [3a] y dicha capa interna de poliolefina [1], en el
que dicho agente adsorbente sirve para adsorber productos oxidados y descompuestos producidos como
resultado de reacciones de absorción de oxígeno en la capa de absorción de oxígeno [4].
- 35 2. El recipiente multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas capas de poliolefina interna y externa
[1], [5] comprenden un polipropileno, y dicho agente adsorbente es zeolita.
3. El recipiente multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicha composición de resina de absorción
de oxígeno contiene un catalizador de metal de transición.
- 40 4. El recipiente multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las capas de resina
triturada [6a], [6b] se forman entre las capas de poliolefina interna/externa [1], [5] y las capas de barrera a los gases
[3a], [3b].
- 45 5. El recipiente multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la constitución de la capa
comprende una capa interna de poliolefina [1], una capa que contiene agente adsorbente [6a], una capa adhesiva
interna [2a], una capa interna de barrera a los gases [3a], una capa de absorción de oxígeno [4], una capa externa
de barrera a los gases [3b], una capa adhesiva externa [2b], una capa de resina triturada [6b] y una capa externa de
poliolefina [5].

Fig. 1

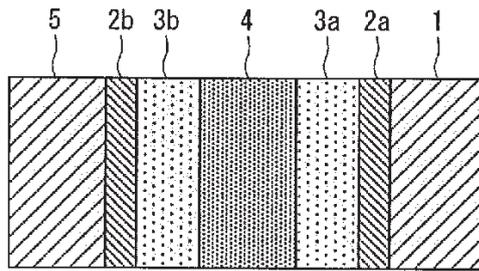


Fig. 2

