



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 253800	(10) Y
	(21)	
	(22) FECHA DE PRESENTACION 1-6-79	

MODELO DE UTILIDAD

16 FEB. 1981

(30) PRIORIDADES:			
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS	
65837/78	2-6-78	Japón	
83927/78	12-7-78	"	

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B 65D 35/00
--------------------------	---

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN "UN ENVASE TUBULAR EXPRIMIBLE"	
---	--

(71) SOLICITANTE (S) 1) TOYO SEIKAN KAISHA LIMITED y 2) LION HAMIGAKI KABUSHIKI KAISHA (5408/5409)
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1) 3-1, 1-Chome, Uchisaiwai-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, Japón y 2) 3-7 Honjo 1-Chome, Sumida-ku, Tokyo, Japón

(72) INVENTOR (ES) Jinichi Yazaki, Takesi Sugimoto, Takeo Roppongi y Muneki Yamada

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 72.146)
--

1
5
Esta invención se refiere a un envase tubular exprimible excelente por su propiedad de almacenar un contenido, su propiedad de retener el aroma del contenido, su susceptibilidad de ser exprimido, su adaptabilidad a la propiedad de llenado y sus características de aspecto.

10
Adicionalmente, esta invención se refiere a un envase exprimible de plástico compuesto de un material plástico estratificado que tiene una deformabilidad adecuada para su compresión y una elevada resistencia al descascarillado interlaminar.

15
Envases tubulares exprimibles compuestos de diversos materiales estratificados flexibles han sido propuestos hasta ahora como envases tubulares exprimibles para materiales altamente viscosos tales como cremas dentales, cosméticos y alimentos.

20
25
30
En general, estos materiales estratificados flexibles comprenden una capa de barrera de oxígeno intermedia compuesta de una hoja delgada de aluminio o un copolímero etileno-acetato de vinilo saponificado y capas de una resina olefínica tales como polietileno estratificado en ambos lados de la capa intermedia. En la formación de tubos a partir de estos estratificados, las hojas de las capas constituyentes se superponen y se unen para formar un cilindro, y una abertura exprimible roscada formada por moldeo mediante inyección de una resina y una porción saliente cónica contigua y conectada a la abertura roscada se unen a un extremo del cilindro mientras que el otro

1 extremo del cilindro se cierra mediante unión por fusión o similares.

5 En la fabricación de estos tubos convencionales de capas múltiples, se presentan operaciones engorrosas tales como la unión por superposición de las hojas para la formación de una porción de barril cilíndrico y la unión de una porción saliente formada separadamente a esta porción de barril cilíndrico. Incluso si un solo punto de unión insuficiente está presente en estas áreas unidas, se pierde la propiedad de barrera contra los gases y se origina el deterioro del contenido o la reducción del aroma o el sabor del contenido. Además, como una porción saliente cónica dura está presente en el extremo superior de la porción de barril cilíndrico, a menudo es difícil expulsar al exterior por exprimido la totalidad del contenido y utilizarlo eficazmente.

10 Para la preparación de tubos de capas múltiples se ha propuesto ya también que un parisón con fondo de capas múltiples se ponga en un molde para moldeo por soplado, se eleve la temperatura del parisón a una temperatura de moldeo y se insufla aire en el parisón desde la abertura del mismo para formar la porción de boca y la porción de barril integralmente y simultáneamente (véase, por ejemplo, la Memoria Descriptiva de la Solicitud de Patente Japonesa Ex-

15 puesta a Examen Público Nº 47861/77). En un envase tubular preparado de este modo convencional, sin embargo, como la porción del fondo del tubo se cierra previamente, es necesario llenar el contenido desde la porción estrecha de la boca. De acuerdo con ello, la eficiencia de la operación de llenado de un contenido altamente viscoso es muy baja. Además,

20

25

30

1 como está presente en el fondo una porción estrangulada dura,
la susceptibilidad de exprimido del contenido es inevitable-
mente baja.

5 Además, los envases exprimibles conocidos tales
como los mencionados arriba son todavía insuficientes en la
combinación de deformabilidad, propiedad de memoria o propie-
dad de restablecimiento y resistencia al descascarillado in-
terlaminar que son necesarias para alcanzar una susceptibili-
dad de exprimido satisfactoria.

10 Por ejemplo, un envase exprimible de plástico es
diferente de un envase exprimible compuesto de una hoja del-
gada de aluminio o un estratificado de una hoja delgada de
aluminio y una capa de plástico en el sentido que cuando se
aplica una cierta deformación por presión y se suprime des-
15 pués, se restablece la forma original debido a una propiedad
de restablecimiento demasiado alta. De acuerdo con ello, cuan-
do se cierra herméticamente el envase por medio de un tapón
después de su empleo y se almacena de nuevo, es aspirada al
interior del envase una gran cantidad de aire y el contenido
20 se deteriora por la presencia de oxígeno en el envase. Además,
debido a la propiedad de restablecimiento excesivamente alta,
cuando la cantidad del contenido que queda en el envase se
hace pequeña, el contenido no puede ser exprimido al exterior
a no ser que la pared del envase se comprima considerablemen-
25 te y se deforme. E incluso, como está incluido aire en el en-
vase, en el momento de la deformación por prensado, el conte-
nido es exprimido al exterior en una cantidad mucho mayor
que la cantidad a utilizar para una sola vez y se dispersa
aisladamente o junto con aire, dando como resultado un consu-
30 mo inútil del contenido o el ensuciamiento de un traje, una

1 mesa o un mantel.

En el caso de un envase exprimible que tenga que ser transparente, por la fuerza de compresión aplicada para expulsar al exterior el contenido o la deformación repetida aplicada al envase, se produce fácilmente el descascarillamiento entre la capa de barrera de oxígeno y la capa de resina olefínica y, como resultado, la transparencia se ve degradada drásticamente (es decir, que se produce un fenómeno denominado de blanqueo), o la resistencia al paso del oxígeno o el vapor de agua se ve reducida acusadamente.

Se ha encontrado que cuando se prepara una botella flexible por moldeo mediante soplado a partir de un parison de capas múltiples que comprende una capa de resina de barrera de oxígeno y una capa de resina resistente a la humedad, la porción del fondo de la botella se corta y se separa, y una porción del extremo cortado se une por fusión para formar un envase tubular exprimible, es posible obtener un envase tubular exprimible excelente en la propiedad de almacenar el contenido, la propiedad de retener el aroma del contenido, la susceptibilidad de exprimido, la propiedad de llenado del contenido y las características de aspecto.

Más específicamente, en el envase tubular exprimible, puesto que la totalidad de una abertura exprimible resaca, una porción saliente cónica y un barril cilíndrico están formados integralmente por moldeo mediante soplado de un parison de capas múltiples que comprende una capa de resina de barrera de oxígeno y una capa de resina resistente a la humedad, no está presente junta de unión alguna en ninguno de los límites de estas porciones y por consiguiente, es posible reducir la permeabilización de un gas tal como oxígeno.

1 no o vapor de agua, un disolvente o un componente de perfu-
me a un nivel muy inferior que en los envases convencionales
de este tipo y mejorar notablemente las propiedades de almaa-
cenamiento del contenido y retención del aroma del conteni-
do.

5 Una de las características importantes de la pre-
sente invención reside en el nuevo descubrimiento de que
cuando se forma una porción cónica consecutiva a un extre-
mo de una porción de barril cilíndrico integralmente con la
10 porción de barril mediante moldeado por soplado (moldeo huc-
co) y las caras internas del otro extremo de la porción de
barril cilíndrico se unen por superposición para formar una
porción de fondo, la susceptibilidad de exprimido del conte-
nido puede exaltarse a un nivel máximo. Más específicamente,
15 en un envase tubular formado por unión mediante superpo-
sición de las caras internas, el contenido existente en la
porción de fondo puede expresarse al exterior completamen-
te con facilidad, y puesto que la porción saliente cónica
formada integralmente con la porción del barril por moldeado
20 mediante soplado tiene una flexibilidad y una deformabili-
dad fácil, el contenido que queda en el fondo del envase
puede expresarse completamente hasta el final del envase
tubular y puede utilizarse eficazmente.

25 Además, en el envase tubular de la presente inven-
ción, como la porción de borde del extremo de la porción del
barril cilíndrico está cortada, el contenido puede intro-
ducirse en el envase a partir de esta abertura ancha corta-
da, y por consiguiente, incluso un material altamente vis-
coso puede llenarse muy fácilmente sin ningún problema. Y
30 todavía más, puesto que el borde del extremo abierto de la

1 porción del barril cilíndrico se cierra por unión mediante
fusión superpuesta de las caras internas de la porción del
barril cilíndrico después del llenado del contenido, un gas
5 presente en el envase, tal como aire, puede descargarse al
exterior antes de la unión por superposición, y por tanto,
el volumen del envase tubular puede reducirse notablemente
y el deterioro del contenido por el aire o fluidos simila-
res que queden en el envase tubular se puede evitar eficaz-
mente.

10 Adicionalmente, en el envase tubular de la presen-
te invención, como la abertura exprimible roscada, la por-
ción saliente cónica y la porción del barril están formadas
integralmente y no existe en absoluto ninguna junta de unión,
15 la superficie entera del envase tubular puede estamarse y
el envase tubular tiene una apariencia muy lisa. Además,
dado que la porción del fondo está formada por unión median-
te fusión superpuesta de las caras interiores, el envase tu-
bular de la presente invención se puede proporcionar con
20 características de aspecto muy mejoradas con respecto a las
de los envases tubulares convencionales. Esta es otra vanta-
ja alcanzada por la presente invención.

De acuerdo con un aspecto fundamental de la presen-
te invención, las ventajas que anteceden pueden conseguirse
por medio de un envase tubular exprimible que comprende una
25 abertura exprimible roscada, una porción saliente cónica
flexible consecutiva a dicha abertura exprimible roscada y
una porción de barril cilíndrico flexible consecutiva a di-
cha porción saliente cónica; estando formadas dicha abertura
exprimible roscada, dicha porción saliente cónica y dicha
30 porción de barril por moldeo hueco de un parión de una es-

1 estructura de capas múltiples que incluye al menos una capa
compuesta de una resina termoplástica de barrera de oxígeno
que tiene un coeficiente de permeabilización para el -
5 oxígeno menor que $5,5 \times 10^{-12}$ cc.cm/cm².seg.cmHg medido a
una temperatura de 37°C y una humedad relativa de 0%, al -
menos una capa compuesta principalmente de una resina termo-
plástica resistente a la humedad y, si es necesario, una
10 capa de resina adhesiva interpuesta entre dichas dos capas,
donde dicha porción del barril cilíndrico tiene un borde ex-
tremo cortado y las caras internas enfrentadas de la porción
del barril cilíndrico en dicho borde extremo cortado están
superpuestas y unidas por fusión entre sí para formar una
15 porción de fondo.

De acuerdo con un aspecto preferido de la presen-
te invención, se proporciona un envase tubular exprimible
que tiene la estructura arriba mencionada, en el que dicha
20 estructura de capas múltiples incluye al menos una capa com-
puesta principalmente de al menos una capa de barrera de -
oxígeno seleccionada del grupo constituido por copolímeros
etileno-alcohol vinílico y poliamidas, al menos una capa com-
puesta principalmente de una resina olefínica que tiene una
25 elasticidad de 700 a 9000 kg/cm² y una capa adhesiva inter-
puesta entre dichas dos capas, comprendiendo dicha capa -
adhesiva una resina olefínica modificada que tiene una elas-
ticidad (Ea) menor que la elasticidad (Eb) de dicha resina
30

1 de barrera de oxígeno pero mayor que la elasticidad (E_o)
 de dicha resina olefínica, y el espesor de la capa compues-
 ta principalmente por la resina olefínica es mayor que la
 5 suma del espesor de dicha capa de resina de barrera de
 oxígeno y el espesor de dicha capa adhesiva y en la capa
 compuesta principalmente por la resina olefínica, el pro-
 ducto de la elasticidad ($E_o, \text{kg/cm}^2$) y el espesor -
 (t_o, cm) está comprendido dentro del intervalo de 9 a
 10 170 kg/cm .

Este envase tubular tiene combinadamente una de-
 formabilidad, una propiedad de restablecimiento y una re-
 sistencia al descascarillado interlaminar adecuadas para
 15 exprimir al exterior su contenido, y es excelente en lo
 que se refiere a la propiedad de almacenamiento de su con-
 tenido, la propiedad de retención del aroma del contenido
 y las características de aspecto. Más específicamente, -
 20 este envase tubular tiene una deformabilidad adecuada para
 exprimir al exterior sustancialmente la totalidad del con-
 tenido suave y eficazmente, y la pared del envase tiene
 una propiedad de restablecimiento tal que cuando se anula
 25 la fuerza de compresión utilizada para el exprimido, no es
 aspirada al interior del envase una cantidad excesiva de
 aire, sino que el extremo superior del contenido del enva-
 se se detiene en un punto ligeramente detrás de la boca
 30 del envase. De acuerdo con ello, cuando el contenido es

1 - exprimido de nuevo al exterior, dicho contenido puede ser
exprimido al exterior convenientemente en una cantidad -
apropiada, e incluso si se repite la deformación por a-
5 plicación de una fuerza de compresión, no se ocasiona
descascarillado interlaminar alguno y el deterioro del
contenido o la reducción del aroma o el sabor pueden
evitarse efectivamente aún cuando el envase tubular se
10 utilice durante un largo periodo de tiempo.

La presente invención se describirá ahora
en detalle con referencia a los dibujos que se adjun-
tan, en los cuales:

15 La Fig. 1 es una vista en perspectiva que
ilustra una realización del envase tubular de la presen-
te invención;

20 la Fig. 2 es una vista en sección que
ilustra el envase tubular que se muestra en la Figu-
ra 1;

la Fig. 3 es una vista ampliada que -
muestra la sección de la pared del paríson de capas
múltiples; y

25 las Figs. 4-A, 4-B, 4-C, 4-D, 4-E y 4-F son
vistas que muestran las etapas del procedimiento para la pre-
paración de envases tubulares de acuerdo con la presente in-

1 invención.

Haciendo referencia a las Figs. 1, 2 y 3 que ilustran una realización del envase tubular de la presente invención, el envase tubular comprende un tubo propiamente dicho 1 y un tapón 2, y este tubo propiamente dicho tiene una abertura 3 de exprimido roscada, una porción 4 saliente cónica flexible consecutiva a aquélla y una porción 5 cilíndrica flexible consecutiva a ella, las cuales están formadas integralmente a partir de un parison de capas múltiples, que se describe en detalle más adelante en esta memoria, por moldeo en hueco.

Con referencia a la Fig. 3, que es una vista ampliada que muestra la sección de la pared del parison que constituye estas porciones, una pared 5 del barril incluye una capa 6 de resina termoplástica de barrera de oxígeno, una capa 7 de resina termoplástica resistente a la humedad y una capa adhesiva 8 que puede estar interpuesta entre dichas dos capas 6 y 7 si se desea.

Haciendo referencia a las Figs. 1 y 2, la porción 5 del barril cilíndrico tiene un borde 9 extremo cortado, y en este borde 9 extremo cortado las caras 10 internas enfrentadas de la porción 5 del barril están superpuestas y unidas por fusión para formar una porción de fondo.

En la presente invención, desde los puntos de vista de la propiedad de almacenamiento del contenido y la propiedad de retención del aroma del contenido, es importante que se utilice como la resina de barrera de oxígeno una resina termoplástica que tenga un coeficiente de permeabilización para el oxígeno (PO_2) menor que $5,5 \times 10^{-12}$ cc.cm/cm².seg.cmHg, especialmente menor que $4,5 \times 10^{-12}$

1 cc. cm/cm².seg. cmHg, medido a una temperatura de 37°C y una
humedad relativa de 0% o una mezcla de resinas termoplásti-
cas que tienen el coeficiente de permeabilización para el
oxígeno arriba mencionado.

5 Como un ejemplo adecuado de tal resina, puede men-
cionarse un copolímero etileno-alcohol vinílico, especial-
mente uno que tenga un contenido de unidades de alcohol vi-
nílico de 40 a 85% en moles, particularmente de 50 a 80% en
10 moles. Tal copolímero etileno-alcohol vinílico puede obte-
nerse por saponificación de un copolímero de etileno o una
mezcla que comprende una cantidad principal de etileno y
una pequeña cantidad de otra olefina tal como propileno con
un éster vinílico de un ácido graso inferior tal como fór-
miato de vinilo, acetato de vinilo o propionato de vinilo,
15 a un grado de saponificación de al menos 96%, especialmen-
te al menos 99%.

Como otro tipo de la resina de barrera de oxígeno,
no, se pueden mencionar resinas de nilón, especialmente
nilón 6, nilón 8, nilón 11, nilón 12, nilón 6-6, nilón 6-10,
20 nilón 10-6 ó copolímeros nilón 6-nilón 6-6.

Además, se pueden utilizar como la resina de barre-
ra de oxígeno resinas ricas en nitrilo, resinas de cloruro
de vinilideno y resinas de cloruro de vinilo.

Estas resinas de barrera de oxígeno pueden utili-
zarse en la forma de lo que se conoce como una mezcla. Por
25 ejemplo, una mezcla de un copolímero etileno-alcohol viní-
lico y una resina de nilón y una mezcla compuesta principal-
mente por un copolímero etileno-alcohol vinílico y/o una
resina de nilón y que contenga otra resina, por ejemplo,
30 polietileno, un copolímero etileno-acetato de vinilo o un

1 ionómero pueden utilizarse con tal que el coeficiente de permeabilización de oxígeno esté comprendido dentro del intervalo arriba mencionado.

5 In cuanto a la resina termoplástica 7 resistente a la humedad, se emplean preferiblemente resinas olefinicas tales como polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polipropileno, un copolímero etileno-propileno, un copolímero etileno-acetato de vinilo y un ionómero.

10 Se prefiere utilizar una resina olefinica que tenga una elasticidad (E_0) de 700 a 9000 kg/cm², especialmente 700 a 4000 kg/cm². Especialmente, las resinas olefinicas que tienen una elasticidad comprendida dentro de este intervalo se seleccionan de entre poliolefinas tales como polietileno de densidad baja, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polipropileno isotáctico, polibuteno-1, poli-4-metilpenteno-1 y un copolímero etileno-propileno, copolímeros compuestos principalmente de olefinas tales como un copolímero etileno-acetato de vinilo, un copolímero etileno-éster de ácido acrílico y un ionómero y mezclas de estas poliolefinas, y todas ellas se utilizan ventajosamente como la resina olefinica.

15

20

25 Con objeto de mejorar las características de la capa de resina olefinica, un elastómero tal como poliisobutileno, caucho de butilo, caucho estireno-butadieno o caucho etileno-propileno se pueden incorporar en la resina olefinica en una cantidad pequeña, esto es, 1 a 30 partes en peso por cada 100 partes en peso de la resina olefinica.

30 En la presente invención, con objeto de obtener características de exprimido especialmente preferidas, se

1 utiliza ventajosamente una resina que tiene una elasticidad de 700 a 4000 kg/cm², especialmente polietileno de densidad baja, un copolímero etileno-acetato de vinilo o un ionómero.

5 Un material colorante tal como un pigmento o un tinte utilizado habitualmente para una resina olefínica puede utilizarse para la capa de resina olefínica. Como un tinte tiene ordinariamente una difusibilidad elevada, se prefiere usualmente un pigmento. Por ejemplo, pueden utilizarse 10 Naranja de Tina, Negro de Anilina, blanco de titanio, sulfuro de zinc, amarillo de cromo, "Chrome Bar Million", azul de cobalto, ultramar, negro de humo y un pigmento de tipo azoico. Estos pigmentos se pueden utilizar aisladamente o en forma de una mezcla de dos o más de ellos. El contenido 15 del pigmento se modifica dependiendo de la clase del pigmento utilizado y del objeto del uso del pigmento, pero desde los puntos de vista de la adherencia interlamínar y otros factores, es importante que el contenido del pigmento sea menor que 1,0% en peso, especialmente menor que 0,1% en peso. 20

El material colorante puede incorporarse en la capa adhesiva 8 descrita en detalle más adelante en esta memoria en lugar de la capa de resina olefínica 7. Además, puede estratificarse independientemente una capa de material colorante. 25

Cuando no existe adherencia interlamínar entre la resina de barrera de oxígeno y la resina resistente a la humedad, se interpone entre las dos capas una capa adhesiva 8.

Cualquiera de las resinas que tenga una adherencia tanto a la resina termoplástica (A) de barrera de oxígeno

1 arriba mencionada como a la resina (B) termoplástica re-
 sistente a la humedad puede utilizarse como la resina de
 adhesión (C). Como resina adhesiva (C), pueden utilizarse
 5 polímeros termoplásticos que contienen grupos carbonilo (-C-
 " O
 derivados de grupos funcionales de ácidos carboxílicos li-
 bres, sales de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos car-
 boxílicos, amidas de ácidos carboxílicos, anhídridos carbo-
 xílicos, uretano o urea y mezclas de estos polímeros con
 10 otros polímeros termoplásticos. La concentración de grupos
 carbonilo en tal polímero termoplástico puede cambiarse den-
 tro de un intervalo amplio, pero ordinariamente se prefiere
 que el contenido de grupos carbonilo sea de 10 a 1400 mili-
 moles, particularmente de 30 a 1200 milimoles, por cada 100
 15 g del polímero.

Es sumamente preferido que se utilice para la ca-
 pa adhesiva interpuesta ó una resina olefínica modificada
 que tenga una elasticidad (Ea) menor que la elasticidad
 (Eb) de la resina de barrera de oxígeno pero mayor que la
 20 elasticidad (Eo) de la resina olefínica.

La resina olefínica que se utiliza en la presente
 invención tiene una elasticidad baja debido a la estructura
 química inherente del polímero, pero la resina de barrera
 de oxígeno tiene una elasticidad considerablemente alta a
 causa de los fuertes enlaces de hidrógeno debidos a la pre-
 25 sencia de grupos polares en el polímero. De acuerdo con ello,
 hay una diferencia considerable de elasticidad entre la ca-
 pa de resina olefínica y la capa de barrera de oxígeno, y
 en el caso de un estratificado que sufre compresión o de-
 formación repetidas veces, tal como un envase exprimible,

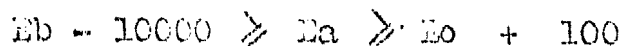
1 incluso si se interpone una capa adhesiva entre las dos capas, se produce fácilmente el descascarillado interlaminar, y algunas veces se ocasiona pérdida de claridad o una reducción drástica de la propiedad de barrera para los gases.

5 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, una capa adhesiva de una resina olefínica modificada que tiene una elasticidad comprendida entre la elasticidad de la capa de resina olefínica y la capa de barrera de oxígeno se interpone entre las dos capas de resina, con lo que puede proporcionarse una unión fuerte capaz de resistir deformaciones repetidas como se ha mencionado arriba. Esta característica es sumamente sorprendente teniendo en cuenta el concepto común entre los técnicos de que una resina que tenga una elasticidad baja es bastante preferida para la capa adhesiva interpuesta.

15 Adicionalmente, si una capa de resina olefínica modificada que tiene la elasticidad arriba mencionada se interpone entre la capa de resina olefínica y la capa de resina de barrera de oxígeno, como será evidente examinando los resultados de los Ejemplos que se dan más adelante en esta memoria, puede obtenerse una combinación de la propiedad de deformabilidad y restablecimiento sumamente adecuada para el exprimido. Aunque la razón de este efecto inesperado no se ha dilucidado por completo, se cree que dicho efecto se debe al hecho de que las propiedades dinámicas de las capas respectivas están perfectamente equilibradas en el estratificado utilizado en la presente invención.

25 En la presente invención, se prefiere especialmente que la elasticidad (Ea) de la resina modificada que se utiliza en la presente invención esté comprendida en el in-

1 tervalo representado por la fórmula siguiente:



5 En la presente invención, cualquiera de los productos formados por incorporación de monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos polares conocidos en las cadenas principal o laterales de resinas olefinicas por tratamientos conocidos tales como copolimerización de injerto, copolimerización en bloque, polimerización al azar y tratamiento terminal puede utilizarse como la resina olefinica modificada en la presente invención, con tal que se satisfagan los requerimientos que anteceden.

15 In calidad de monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos polares, pueden emplearse monómeros que tienen un grupo carbonilo ($\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-}$) derivado de un ácido carboxílico, una sal de ácido carboxílico, un anhídrido carboxílico, un éster de ácido carboxílico, una amida o imida de ácido carboxílico, un aldehído o cetona y monómeros que tienen un grupo ciano ($\text{-C}\equiv\text{N}$), un grupo hidroxilo, un grupo éter o un anillo de oxirano ($\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-}$) en combinación con el grupo carboxilo.

20 Estos monómeros pueden utilizarse aisladamente o en la forma de una mezcla de dos o más de ellos. Ejemplos adecuados de monómeros son como sigue:

25 (A) Ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido citracónico y ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico.

(B) Anhídridos carboxílicos etilénicamente insaturados te-

1 les como anhídrido maléico, anhídrido citracónico, anhídri-
do 5-norborneno-2,3-dicarboxílico y anhídrido tetrahidroftá-
lico.

5 (C) Esteres etilénicamente insaturados tales como acrilato
de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo,
maleato de monoetilo, maleato de dietilo, acetato de vinilo,
propionato de vinilo, γ -hidroximetacrilato de propilo, β -
-hidroxiacrilato de etilo, metacrilato de glicidilo y acrilato
de β -H-etilaminoetilo.

10 (D) Amidas o imidas etilénicamente insaturadas tales como
acrilamida, metacrilamida y maleimida.

(E) Aldehidos y cetonas etilénicamente insaturados tales co-
mo acroleína, metacroleína, vinilmetil-cetona y vinilbutil-
-cetona.

15 En la presente invención, entre los monómeros que
antecedan, son especialmente preferidos los ácidos carboxi-
licos etilénicamente insaturados y los anhídridos carboxi-
licos etilénicamente insaturados. Estos monómeros se utili-
zan aisladamente o en combinación con otros monómeros para
20 modificación de resinas olefinicas.

Para obtener una elevada fuerza de unión interla-
minar, tal monómero que contiene grupos carboxilo se une a
la cadena principal o a una cadena lateral de una resina ole-
fínica de tal modo que la concentración de grupos carboxilo
25 sea de 1 a 600 miliequivalentes/100 g del polímero y el
grado de cristalización de la resina olefinica modificada
resultante sea al menos 15%.

Como la olefina, se pueden mencionar, por ejemplo,
etileno, propileno, buteno-1, penteno-1 y 4-metilpenteno-1.
30 Estas olefinas se utilizan aisladamente o en forma de una

1 mezcla de dos o más de ellas, con tal que se satisfagan los requerimientos anteriores.

5 Con objeto de modificar una resina olefínica de tal modo que se satisfagan los requerimientos anteriores, por ejemplo, en el caso del tratamiento de injerto, es necesario seleccionar una resina olefínica que tenga un grado de cristalización de al menos 15% como la resina olefínica de partida y conducir el tratamiento de injerto en condiciones tales que el grado de cristalización de la resina olefínica no se reduzca por debajo de 15%. Por esta razón, se emplean preferiblemente como el polímero-tronco polietileno de alta densidad o polipropileno isotáctico o un copolímero etileno-propileno altamente cristalino. Además, en condiciones de injerto tan suaves que no causen una reducción sustancial del grado de cristalización, pueden utilizarse también polietileno de densidad media y polietileno de baja densidad que tengan un grado de cristalización superior a 15%.

20 El tratamiento de injertado puede conducirse en condiciones conocidas con tal que se satisfagan los requerimientos anteriores. Por ejemplo, cuando un polímero-tronco compuesto de una resina olefínica se pone en contacto con un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos carbonilo en presencia de un iniciador de radicales o bajo aplicación de medios iniciadores de radicales, puede obtenerse fácilmente una resina olefínica modificada. El polímero-tronco puede ponerse en contacto con el monómero en un sistema de solución homogéneo, un sistema heterogéneo sólido-líquido o sólido-gas, o un sistema en fusión homogéneo. Como el iniciador de radicales, se pueden men-

1 cionar, por ejemplo, peróxidos orgánicos tales como peró-
xido de dicumilo, hidropéroxido de terc. butilo, peróxido
de dibenzoilo y peróxido de dilauroilo y azonitrilos tales
5 como azobisisobutironitrilo y azobisisopropionitrilo. Estos
iniciadores se utilizan en cantidades catalíticas conocidas.
Como el medio de iniciación de la formación de radicales,
pueden mencionarse, por ejemplo, radiaciones ionizantes ta-
les como rayos X, rayos γ y rayos electrónicos, rayos ul-
travioleta, combinaciones de rayos ultravioleta con sensi-
10 bilizadores, y medios mecánicos de iniciación de la forma-
ción de radicales tales como amasado (masticación) y vibra-
ciones ultrasónicas.

En el caso de reacción del sistema homogéneo en so-
lución, la resina olefínica, el monómero y el iniciador se
15 disuelven en un disolvente aromático tal como tolueno, xil-
leno o tetralina, y se lleva a cabo la reacción de injer-
to. La olefina modificada resultante se recupera como un
precipitado. En el caso de la reacción del sistema hetero-
géneo, un polvo de la resina olefínica se pone en contacto
20 con el monómero o una dilución del monómero bajo radia-
ciones ionizantes para efectuar el injerto. En el caso de la
reacción del sistema homogéneo en fusión, una mezcla de la
resina olefínica y el monómero opcionalmente con el inicia-
dor se extruye en forma de masa fundida mediante un extru-
25 sor o amasador para formar una resina olefínica modificada.
En cada caso, la resina olefínica modificada resultante pue-
de someterse a un tratamiento de purificación tal como la-
vado o extracción a fin de separar el monómero que no ha
reaccionado, el homopolímero o el iniciador residual. Ade-
30 más, cuando la resina olefínica modificada resultante se

1 .
recristaliza a partir de un disolvente aromático tal como
se ha mencionado arriba y las condiciones de cristalización
se controlan apropiadamente, puede ajustarse el tamaño de
partícula.

5 Una resina olefínica modificada que se utiliza en
la presente invención puede prepararse fácilmente de la ma-
nera que antecede.

De acuerdo con una realización preferida de la pre-
sente invención, una resina olefínica modificada que tiene
10 un grado de cristalización de 40 a 65% y una concentración
de grupos carbonilo de 1 a 600 miliequivalentes por cada
100 g del polímero se utiliza en combinación con una resina
olefínica seleccionada del grupo constituido por polietileno
15 de baja densidad, un copolímero etileno-acetato de vinilo
y un ionómero. De acuerdo con esta realización, aunque
la resistencia a la humedad de la capa de resina olefínica
es deficiente, la resistencia a la permeabilización de la
humedad de la estructura estratificada como un todo puede
mejorarse notablemente y también es posible mejorar sensi-
20 blemente la resistencia a la permeabilización del oxígeno en
una atmósfera ordinaria.

En la presente invención, las resinas olefínicas
modificadas arriba mencionadas pueden utilizarse aislada-
mente o en la forma de una mezcla de resinas constituida
25 por dos o más de ellas. Además, puede utilizarse una mez-
cla de tal resina olefínica modificada con otra resina ole-
fínica cristalina. En estas mezclas, la elasticidad de la
mezcla de resinas como un todo, el grado de cristalización
y el contenido de grupos carbonilo deben estar dentro de
30 los intervalos arriba mencionados.

1 Entre estas resinas adhesivas, aquéllas que tienen un contenido menor de grupos carbonilo pueden utilizarse como la resina resistente a la humedad.

5 En la presente invención, la disposición de la capa de resina de barrera de oxígeno (A), la capa de resina resistente a la humedad (B) y, si se desea, la capa de resina adhesiva (C) no es particularmente crítica, y puede adoptarse una disposición opcional. Por ejemplo, como la
 10 capa de resina de barrera de oxígeno (A) es fácilmente influenciada por la humedad, dando como resultado una reducción de la propiedad de barrera frente al oxígeno, si el envase se utiliza para contener un material acuoso, se prefiere que las capas (B) resistentes a la humedad se dispongan a ambos lados de la capa de barrera de oxígeno (A). Además, si la capa más interna de la porción del barril está formada por una resina termosellable tal como la resina olefínica arriba mencionada, puede lograrse la ventaja de que la unión superpuesta de las caras internas en el borde extremo de la porción del barril se puede realizar simplemente por el denominado termosellado.

15 Ejemplos preferidos de la estructura estratificada son como sigue:

- 20 (1) Estructura de dos capas: A/B y A/C
- (2) Estructura de tres capas: B/A/B, A/C/B y C/A/C
- 25 (3) Estructura de cuatro capas: B/B'/C/A y B/C/A/C
- (4) Estructura de cinco capas: B/C/A/C/B, B/C/A/C/B' y
 (B+A+C)/C/A/C(B+A+C)
- (5) Estructura de seis capas: B/B'/C/A/C/B y B/(B+A+C)/C/A/C/B
- (6) Estructura de siete capas: B/(B+A+C)/C/A/C(B+A+C)/B y
 B/B'/C/A/C/B'/B

Desde el punto de vista de la característica de exprimido, en la presente invención, se prefiere que la capa (A) de barrera de oxígeno esté dispuesta como una capa intermedia y la capa (B) de resina olefínica esté dispuesta como capas exterior e interior. En este caso, otra capa de resina apropiada puede estar interpuesta entre las dos capas (A) y (B).

En la presente invención, desde el punto de vista de la característica de exprimido, se prefiere especialmente que el espesor (t_0) de la capa arriba mencionada compuesta principalmente por la resina olefínica sea mayor que la suma ($t_b + t_a$) del espesor (t_b) de la capa de barrera de oxígeno y el espesor (t_a) de la capa adhesiva y que en esta capa compuesta principalmente por la resina olefínica, el producto de la elasticidad (E_0) y el espesor (t_0) esté comprendido dentro del intervalo de 9 a 170 kg/cm. Cuando la elasticidad de la capa de resina de barrera de oxígeno es demasiado alta y la suma ($t_a + t_b$) del espesor de la capa de resina de barrera de oxígeno y el espesor de la capa adhesiva es mayor que el espesor (t_0) de la capa de resina olefínica, es muy difícil impartir una deformabilidad apropiada y una propiedad de restablecimiento suficiente a la estructura estratificada. De acuerdo con la presente invención, cuando se satisface el requerimiento de $t_0/(t_a + t_b) > 1$, particularmente $t_0/(t_a + t_b) \geq 5$, es posible impartir a la estructura estratificada una deformabilidad apropiada que es adecuada para exprimir al exterior el contenido suavemente y de un modo sustancialmente completo y una propiedad de restablecimiento tal de la pared del envase que no se aspirará una cantidad excesiva de aire cuando se supri-

1 me la fuerza de compresión para el exprimido sino que se
detendrá el extremo superior del contenido en una posición
ligeramente detrás de la abertura del envase. En otras pa-
labras, el contenido puede siempre ser exprimido en una can-
5 tidad apropiada cada vez que se ejerce una compresión.

Desde el punto de vista de la resistencia a la per-
meabilización del oxígeno, se prefiere que se satisfaga el
requerimiento de $50 \geq t_o / (t_a + t_b)$.

10 Además, existe un valor óptimo de la característi-
ca de exprimido, representado por el producto $(t_o \times E_o)$ de
la elasticidad (E_o) y el espesor (t_o) de la capa de resina
olefínica. Si el valor de este producto es mayor que el lí-
mite superior del intervalo arriba mencionado, es difícil
15 alcanzar una deformabilidad suficiente para exprimir el con-
tenido suavemente y de modo sustancialmente completo hasta
el final. Adicionalmente, cuando se suprime la fuerza de com-
presión, se aspira una cantidad excesiva de aire y surgen
diversas dificultades. Cuando el valor de este producto es
nás pequeño que el límite inferior del intervalo arriba men-
20 cionado, la propiedad de restablecimiento se reduce relativa-
mente y ello a veces dificulta detener el extremo superior
del contenido en una posición ligeramente detrás de la aber-
tura del envase.

25 En la presente invención, se prefiere que el espe-
sor de la pared del envase tubular final sea de 0,17 a 1,0
mm, particularmente de 0,3 a 0,7 mm.

La superficie de la pared exterior del envase tu-
bular de la presente invención puede estar estampada, y con
objeto de evitar que las letras o los dibujos estampados
30 puedan perderse, se prefiere que la superficie exterior

estampada se recubra con una pintura de revestimiento de última mano utilizada habitualmente, tal como una pintura de tipo epoxidico, una pintura de tipo acrilico o una pintura de tipo epoxi-vinilico.

El procedimiento para la preparacion del envase tubular de la presente invencion se describirá ahora con referencia a las Figs. 4-A a 4-F. Se utilizan extrusores 11 en un número correspondiente al número de las clases de capas de resina que constituyen el parison de capas múltiples (en el dibujo se muestra un solo extrusor), y una resina de barrera de oxígeno, una resina resistente a la humedad y, si se desea, una resina adhesiva se co-extruyen en forma de mezcla fundida a través de una matriz 12 de varias capas para formar un parison 13 de capas múltiples (véase Fig. 4-A).

Un par de moldes 14 de dos piezas está dispuesto a lo largo de la dirección de avance de este parison de capas múltiples. Los moldes de dos piezas 14 comprenden una cavidad 15 dividida por paredes interiores que corresponden a una abertura de exprimido roscaada, una porción saliente cónica y una porción de barril cilíndrica del envase tubular final y una pieza insertada de base 16 para apretar el parison 13.

Con referencia a la Fig. 4-B que ilustra la etapa de moldeo por soplado, el parison 13 de capas múltiples extruido desde la matriz 12 es fijado por los moldes de dos piezas 14 y la porción del extremo inferior del parison 13 es apretada por la pieza insertada de base 16, y simultáneamente, un fluido tal como aire, nitrógeno o vapor de agua se sopla al interior del parison 13 y dicho parison 13 se

1 moldea por soplado para obtener una botella flexible 17
(véase la Fig. 4-C) que comprende una abertura de exprimido
roscada, una porción saliente cónica, una porción de barril
cilíndrica y una porción de fondo consecutiva a ella.

5 En la etapa de cortado que se muestra en la Fig.
4-C, la botella flexible así formada 17 se corta en el bor-
de extremo de la porción de barril por medio de una cuchi-
lla 18 apropiada para separar por corte la porción del fon-
do 19 del borde extremo de la porción de barril.

10 En la etapa de llenado subsiguiente que se muestra
en la Fig. 4-D, se fija un tapón 2 a la abertura roscada
del tubo propiamente dicho así formado 1 y el tubo propia-
mente dicho 1 se coloca en posición invertida, y un conteni-
do de líquido viscoso 22 se introduce en el tubo propiamen-
te dicho 1 a través del borde extremo 20 del tubo propiamen-
te dicho 1 desde una boquilla de llenado.

15 En la etapa de unión por fusión subsiguiente que
se muestra en la Fig. 4-E, la atmósfera interior (aire o
similar) del tubo propiamente dicho 1 en el que se ha in-
troducido la carga del contenido 22 se excluye sustancial-
mente por compresión o similar de acuerdo con las necesida-
des y mientras que el borde extremo 20 del tubo propiamen-
te dicho 1 está siendo fijado por un mecanismo de fusión
témica tal como una barra de termosellado, las caras inter-
nas enfrentadas están superpuestas y unidas por fusión pa-
ra formar un envase tubular que tiene una porción de fondo
formada por la unión mediante fusión superpuesta, como se
muestra en la Fig. 4-F.

20 En la presente invención, la extrusión en estado
de fusión para la formación de un paríson de capas múltiples

1 puede llevarse a cabo a una temperatura superior a los puntos de fusión de las resinas y menor que los puntos de descomposición de aquéllas, particularmente entre 185 y 230°C, en condiciones conocidas.

5 El moldeo en hueco del parison de capas múltiples en una botella puede llevarse a cabo en condiciones conocidas mientras que se controla la cantidad unitaria de tal modo que una flexibilidad adecuada para el exprimido del contenido se da a la porción del barril y la porción saliente cónica de la botella resultante. Por ejemplo, el moldeo en hueco para la formación de una botella flexible puede llevarse a cabo por utilización de una máquina de moldeo hueca rotativa o intermitente.

10 La unión mediante fusión superpuesta de las caras interiores del borde extremo de la abertura del envase puede llevarse a cabo por utilización no sólo de una barra de termosellado sino también de otros mecanismos opcionales tales como un mecanismo de unión por fusión de alta frecuencia o un mecanismo de unión por fusión ultrasónico.

15 La presente invención se describirá a continuación en detalle con referencia a los Ejemplos que siguen que en absoluto limitan el alcance de la invención.

Ejemplo 1

20 Se utilizaron un extrusor de capas múltiples que incluía un primer extrusor para una capa intermedia que comprendía un tornillo que tenía un diámetro de 40 mm y una longitud efectiva de 800 mm, un segundo extrusor para las capas más interna y más externa que comprendía un tornillo que tenía un diámetro de 65 mm y una longitud efectiva de 1430 mm y un adaptador que tenía un canal de masa fundida

1 de dos ramas, un tercer extrusor para una capa adhesiva que
comprendía un tornillo que tenía un diámetro de 35 mm y una
longitud efectiva de 700 mm y un adaptador que tenía un ca-
5 nal de masa fundida de dos ramas y una matriz de extrusión
para 5 capas simétricas. Se suministraron al primer extru-
sor un copolímero etileno-alcohol vinílico que tenía un
contenido de etileno de 30,4% en moles, un contenido de al-
cohol vinílico de 69,5% en moles y un componente de aceta-
to de vinilo de 0,5% en moles, se alimentó un polietileno
10 de baja densidad que tenía un índice de fluidez de 0,5 al
segundo extrusor, y se alimentó al tercer extrusor un po-
lietileno modificado con ácido maleico que tenía un grado
de modificación de 1,0%. Así, se formó un parison de capas
múltiples fundidas en condiciones de extrusión de una tem-
15 peratura de resina de 210°C y una presión de resina de 150
kg/cm². El parison así formado se fijó entre moldes divi-
dos en dos partes enfriados a 10°C, y se llevó a cabo el
moldeo en hueco bajo una presión de soplado de 5 kg/cm² pa-
ra formar un envase tubular de capas múltiples que tenía
20 una capacidad de 120 g y un espesor de barril de 0,35 mm
(siendo el espesor de la capa más interna y de la capa más
externa 0,29 mm, siendo el espesor de la capa intermedia
0,03 mm y siendo el espesor de la capa adhesiva 0,03 mm).

25 La parte del extremo de la porción del barril con-
tigua al fondo del envase tubular se cortó mediante una cu-
chilla rotativa, y se adaptó un tapón a la porción de boca
del envase. Se introdujo una sustancia pastosa en el enva-
se tubular desde la porción de fondo abierta y se comprimió
la porción del barril en las proximidades del borde extre-
mo para expulsar las lagunas de gas en el contenido intro-

1 ducido en el envase. Después de ello, el borde extremo arri-
 ba mencionado del envase se soportó mediante una barra de
 termosellado revestida de politetrafluoretileno y las caras
 internas se superpusieron y se unieron por fusión a una tem-
 5 peratura de la barra de sellado de 200°C durante un tiempo
 de permanencia de 1 segundo.

La adaptabilidad para la introducción del conteni-
 do, la propiedad de exprimido en el momento de exprimir al
 exterior el contenido y la característica de aspecto se
 10 examinaron con respecto al envase así formado de la presen-
 te invención y los envases tubulares convencionales compa-
 rativos para obtener los resultados que se muestran en la
 Tabla 1.

Tabla 1

Muestra	Adaptabilidad a la Ope- ración de Llenado 3)	Propiedad de Expri- mido 4)	Caracterís- tica de As- pecto 5)
Producto de la presente invención	el diámetro de la boqui- lla de llenado puede au- mentarse y es posible la operación de llenado a velocidad alta	97%	satisfac- toria
Producto con convencional A ¹⁾	el diámetro de la boqui- lla de llenado puede au- mentarse y es posible la operación de llenado a velocidad alta	92%	no satisfac- toria debi- do a la pre- sencia de juntas de unión
Producto con convencional B ²⁾	el diámetro de la boqui- lla de llenado es peque- ño, y el tiempo requeri- do para el llenado es aproximadamente 15 veces el tiempo de llenado de este ejemplo	88%	satisfac- toria

1 Notas

- 5 1) El envase incluía una porción de barril de un estratificado de hoja delgada de aluminio y una porción de boca compuesta de un material plástico (siendo el espesor del barril 0,35 mm).
- 2) El envase tubular tenía porciones de barril y de boca formadas integralmente a partir de un material plástico y una porción de apriete en el fondo (siendo el espesor del barril 0,35 mm).
- 10 3) Facilidad de la operación de llenado del envase tubular con el contenido
- 4) La relación (1) de la cantidad exprimida a la cantidad llenada total, que se observó cuando el envase tubular lleno con el contenido se dispuso horizontalmente mientras que el tapón se quitaba y una plancha plana se presionaba contra el envase tubular desde el fondo a la porción de boca para exprimir el contenido
- 15 5) El aspecto del envase tubular se evaluó por observación a simple vista.
- 20

Ejemplo 2

Se utilizó un extrusor de copas múltiples que comprendía los mismos extrusores utilizados en el Ejemplo 1 y una matriz de extrusión para la formación de tres capas asimétricas. Se suministró un copolímero de caprolactano/hexametilano diamonio adipato (copolímero nilón-6/nilón-66) que tenía un punto de fusión de 193°C al primer extrusor para una capa interna, se alimentaron un copolímero etileno-acetato de vinilo que tenía un contenido de etileno de 95% en moles y un contenido de acetato de vinilo de 5% en moles al

1
segundo extrusor para una capa externa, y se alimentó un
copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado (que te-
nia un contenido de etileno de 80% y un contenido de aceta-
to de vinilo de 20%) modificado con ácido maleico hasta un
5
grado de modificación de 0,8% al tercer extrusor para una
capa adhesiva. En las mismas condiciones de extrusión y mol-
deo que se describen en el Ejemplo 1, se obtuvo un envase
tubular que tenía una capacidad de 120 g y un espesor de
barril de 0,35 mm (espesor de la capa interna = 0,04 mm,
10
espesor de la capa externa = 0,27 mm, y espesor de la capa
adhesiva = 0,04 mm).

Se separó por corte la porción de fondo del enva-
se tubular y el contenido se llenó de la misma manera que
se describe en el Ejemplo 1. Las caras internas del borde
15
extremo cortado se unieron por fusión mediante vibración
ultrasónica. La adaptabilidad a la operación de llenado, la
propiedad de exprimido y la característica de aspecto se
evaluaron con respecto al envase tubular así obtenido de la
misma manera que se describe en el Ejemplo 1. Los resulta-
dos obtenidos fueron sustancialmente los mismos que los que
20
se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Se empleó un extrusor de capa múltiple que compren-
día los mismos extrusores utilizados en el Ejemplo 1 y una
matriz de extrusión para cuatro capas asimétricas. Se sumi-
25
nistraron al primer extrusor un copolímero etileno-alcohol
vinílico que tenía un contenido de etileno de 30% en moles,
un contenido de alcohol vinílico de 69,5% en moles y un con-
tenido de acetato de vinilo de 0,5% en moles para una capa
intermedia, se alimentó al segundo extrusor un polietileno
30

1 de baja densidad que tenía un índice de fluidez de 0,5 para
una capa más externa, y se alimentó al tercer extrusor un
polietileno modificado con ácido maleico que tenía un grado
de modificación de 0,6% para las capas más externa y más in-
5 tema. Se preparó un parison de capas múltiples fundidas en
condiciones de extrusión de una temperatura de resina de
210°C, y una presión de resina de 150 kg/cm². El parison así
formado se fijó entre moldes de dos piezas enfriados a 10°C
y moldeados por soplado bajo una presión de soplado de 5
10 kg/cm² a fin de obtener un envase tubular de capas múltiples
que tenía una capacidad de 120 g y un espesor de barril de
0,35 mm (espesor de capa interna = 0,1 mm, espesor de la ca-
pa intermedia = 0,03 mm, espesor de la capa externa = 0,03
mm, y espesor de la capa más externa = 0,19 mm).

15 Se separó por cortado la porción del fondo, y se
llevaron a cabo el llenado del contenido y la unión por fu-
sión de las caras internas del borde extremo de la misma
manera que se describe en el Ejemplo 1. La adaptabilidad a
la operación de llenado, la propiedad de exprimido y la ca-
20 racterística de aspecto se evaluaron con respecto al enva-
se tubular así obtenido de la misma manera que se describe
en el Ejemplo 1. Los resultados obtenidos fueron sustancial-
mente los mismos que se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

25 Se utilizaron un copolímero etileno-alcohol viníli-
co (A) que tenía un contenido de etileno de 30% en moles,
un contenido de alcohol vinílico de 69,7% en moles y un con-
tenido de acetato de vinilo de 0,3% en moles y una elasti-
cidad de $3,5 \times 10^4$ kg/cm² medida de acuerdo con el método
30 de ASTM D-638 para la capa de resina de barrera de oxígeno,

1 y un polietileno de baja densidad (B) que tenía un índice
de fluidez de 0,5 g/10 min, una densidad de 0,91 g/cm³ (me-
dido a 20°C) y una elasticidad de 1,2 x 10³ kg/cm² medida de
5 acuerdo con el método arriba mencionado, un copolímero etil-
leno-acetato de vinilo (C) que tenía un índice de fluidez
de 0,5 g/10 min, una densidad de 0,92 g/cm³ (medida a 20°C),
una elasticidad de 7,0 x 10² kg/cm² medida de acuerdo con
el método anterior y un contenido de acetato de vinilo de
5,5 en peso, un polietileno de densidad media (D) que tiene
10 un índice de fluidez de 0,4 g/10 min, una densidad de 0,93
g/cm³ (medida a 20°C) y una elasticidad de 3,5 x 10³ kg/cm²
medida de acuerdo con el método anterior, un polietileno de
densidad alta (E) que tenía un índice de fusión de 0,3 g/10
15 min, una densidad de 0,95 g/cm³ (medida a 20°C) y una elas-
ticidad de 9,8 x 10³ kg/cm² medida de acuerdo con el método
anterior, un copolímero etileno-propileno (F) que tenía un
índice de fluidez de 1,4 g/10 min, una densidad de 0,90 g/cm³
(medida a 20°C), un contenido de etileno de 11% en moles y
una elasticidad de 7,8 kg/cm² medida de acuerdo con el mé-
20 todo anterior o un polipropileno (G) que tenía un índice de
fluidez de 0,7 g/10 min, una densidad de 0,91 g/cm³ (medida
a 20°C) y una elasticidad de 9,1 x 10³ kg/cm² medida de
acuerdo con el método anterior se utilizaron como la resina
olefínica para las capas de resina interior y exterior. Un
25 polietileno de alta densidad modificado con ácido (H) (H31B,
fabricado y vendido por Mitsubishi Petrochemical) que tenía
una densidad de 0,932 g/cm³ (medida a 20°C) y una elastici-
dad de 9,0 x 10³ kg/cm² medida de acuerdo con el método an-
terior se utilizó para la capa adhesiva a interponer entre
30 la capa de resina de barrera de oxígeno y la capa de resina

1 : olefínica. Estos envases de 5 capas que tenían dimensiones,
 estructura de capa del estratificado y relación de espesor
 de las capas respectivas que se muestran en la Tabla 2, se
 prepararon a partir de estas resinas utilizando un aparato
 5 de moldeo que se describe a continuación.

Se preparó un parísón de capas múltiples fundidas
 que tenía una estructura de capa que se muestra en la Tabla
 2 utilizando un extrusor de capas múltiples que comprendía
 un extrusor para una capa de resina de barrera de oxígeno
 10 que incluía un tornillo que tenía un diámetro de 40 mm y una
 longitud efectiva de 600 mm, un extrusor para una capa adhe-
 siva que incluía un tornillo que tenía un diámetro de 35 mm
 y una longitud efectiva de 700 mm y un adaptador que tenía
 un canal de masa fundida de dos ramas, un extrusor para ca-
 15 pas de resina olefínica exterior e interior que incluía un
 tornillo que tenía un diámetro de 65 mm y una longitud efec-
 tiva de 700 mm y un adaptador que tenía un diámetro de 65 mm
 y una longitud efectiva de 700 mm y un adaptador que tenía
 un canal de masa fundida de dos ramas. El parísón así for-
 20 mado se fijó entre moldes de dos piezas enfriados a 10°C y
 se moldeó en hucó bajo una presión de soplado de 6 kg/cm²
 para formar un envase tubular de capas múltiples que tenía
 una capacidad de 120 g.

La estructura de capa y los resultados de los ensa-
 25 yos realizados sobre la resistencia interlaminar, la propie-
 dad de exprimido y la facilidad de exprimido con respecto al
 tubo así obtenido se muestran en la Tabla 2. Como se com-
 prenderá fácilmente a partir de los resultados de los ensa-
 yos que se muestran en la Tabla 2, las muestras de los tu-
 30

Los núms. 1, 3, 4, 5, 8 y 11 que satisfacían los requerimientos de la presente invención eran excelentes como tubo de exprimido, y las muestras de los tubos núms. 1 y 4 eran especialmente excelentes en las propiedades prácticas requeridas de un tubo de exprimido.

5

10

15

20

25

30



Tabla 2

Muestra de tubo No	Resina de las Capas Interior y Exterior	Espesor ¹⁾ del tubo (mm)	Relación de Espesores (capas interior y exterior/capa adhesiva/capa de barro ra)	Elasticidad ²⁾ x Espesor (kg/cm) (Capas Interior y Exterior)	Resistencia ³⁾ al descascarado interior laminar	Característica de empriñado (4)	Facilidad de empriñado (5)
1	B	0,45	10/0,6/1	54	○	96	⊙
2	B	2,0	44/0,6/1	240	X	70	X
3	B	0,18	4/0,6/1	21,6	○	98	○
4	C	0,45	10/0,6/1	42,8	○	97	⊙
5	D	0,25	5,6/0,6/1	87,5	○	94	○
6	E	0,10	2,2/0,6/1	90	X	87	X
7	E	0,20	4,4/0,6/1	180	X	85	X
8	F	0,18	4/0,6/1	160	○	93	○
9	F	0,20	4,4/0,6/1	178	X	91	X
10	G	0,30	3,3/0,6/1	225	X	89	X
11	G	0,20	2,2/0,6/1	138	○	90	○

08514932

1 : Notas

1) El espesor medio de las capas exterior e interior de resina olefinica en la porción del barril con exclusión del cuello del tubo.

5 2) El producto del espesor medio y la elasticidad de las capas de resina olefinica exterior e interior de la porción del barril con exclusión del cuello del tubo.

10 3) La parte central de la porción del barril se dobló en 180° en una dirección rectangular a la dirección que conectaba el cuello del tubo con relación al fondo del tubo 100 veces. El caso en que se produjeron blanqueo y descascarillado interlaminar se indica por la marca X, y el caso en que no tuvo lugar tal fenómeno indeseable se indica por la marca O.

15 4) Se quitó el tapón de un tubo llenado con crema limpiadora como contenido y el tubo se colocó horizontalmente, y se comprimió una plancha lisa contra el tubo desde el fondo hasta el cuello para exprimir el contenido al exterior. Se muestra la relación (%) de la cantidad exprimida a la cantidad total llenada.

20 5) Se trataron tubos llenos de contenido (tubos llenos de crema limpiadora) por un panel de 20 mujeres de la misma manera que ellas utilizaban realmente la crema limpiadora, y se examinó la facilidad de exprimido del contenido [propiedad de defomabilidad y restablecimiento (elasticidad retardada) y prevención del exprimido brusco]. La marca © indica el caso en que al menos 18 mujeres contestaron que el tubo era excelente en la facilidad de exprimido, la marca O indica el caso en que 10 a 17 mujeres respondieron que el tubo era excelente en su facilidad de ex-

1 primido, y la marca X indica que menos de 10 mujeres contestaron que el tubo era excelente en lo referente a su facilidad de exprimido.

Ejemplo 5

5 Se utilizó el mismo copolímero (A) etileno-alcohol vinílico que se describe en el Ejemplo 4 como capa de barrera de oxígeno, y se utilizaron el mismo polietileno de baja densidad (B) o copolímero etileno-acetato de vinilo (C) que se describen en el Ejemplo 4 como la resina olefínica para las capas exterior e interior. El mismo polietileno de alta densidad (H) modificado con ácido que se describe en el Ejemplo 4, un copolímero (I) etileno-acetato de vinilo modificado con anhídrido maleico que tenía una densidad de 0,94 g/cm³ (medida a 20°C), una elasticidad de 9,5 x 10² kg/cm² medida de acuerdo con el método arriba mencionado y un contenido de acetato de vinilo de 13% en peso, un copolímero (J) etileno-propileno modificado con anhídrido maleico que tenía una densidad de 0,89 g/cm³ y una elasticidad de 8,9 x 10³ kg/cm² medida de acuerdo con el método arriba mencionado, o una resina (K) que tenía una elasticidad de 3,6 x 10⁴ kg/cm² medida de acuerdo con el método arriba mencionado y obtenida por modificación de un copolímero etileno-alcohol vinílico que tenía un contenido de etileno de 30% en moles, un contenido de alcohol vinílico de 69,7% en moles y un contenido de acetato de vinilo de 0,3% en moles con anhídrido maleico hasta un grado de modificación de 0,8% se utilizó como la resina para la capa adhesiva a interponer entre la capa de barrera de oxígeno y la capa de resina olefínica. Por utilización de estas resinas, se preparó un envase tubular de capas múltiples que tenía

1 una capacidad de 100 cc por el mismo aparato de moldeo y el mismo método que se describen en el Ejemplo 4.

5 La estructura de capa del producto estratificado, la relación de espesores y las propiedades funcionales en el momento del empleo del tubo así preparado se muestran en la Tabla 3.

10 Como resulta evidente por los datos que se muestran en la Tabla 3, las muestras de los tubos Núms. 1, 5, 9, 10, 11 y 12, en las que se satisfacía el requerimiento de la presente invención de que la elasticidad de la capa adhesiva interpuesta es menor que la elasticidad de la capa de barrera de oxígeno pero mayor que la elasticidad de la resina olefínica, eran excelentes en las propiedades funcionales y la resistencia al descascarillado interlamina-

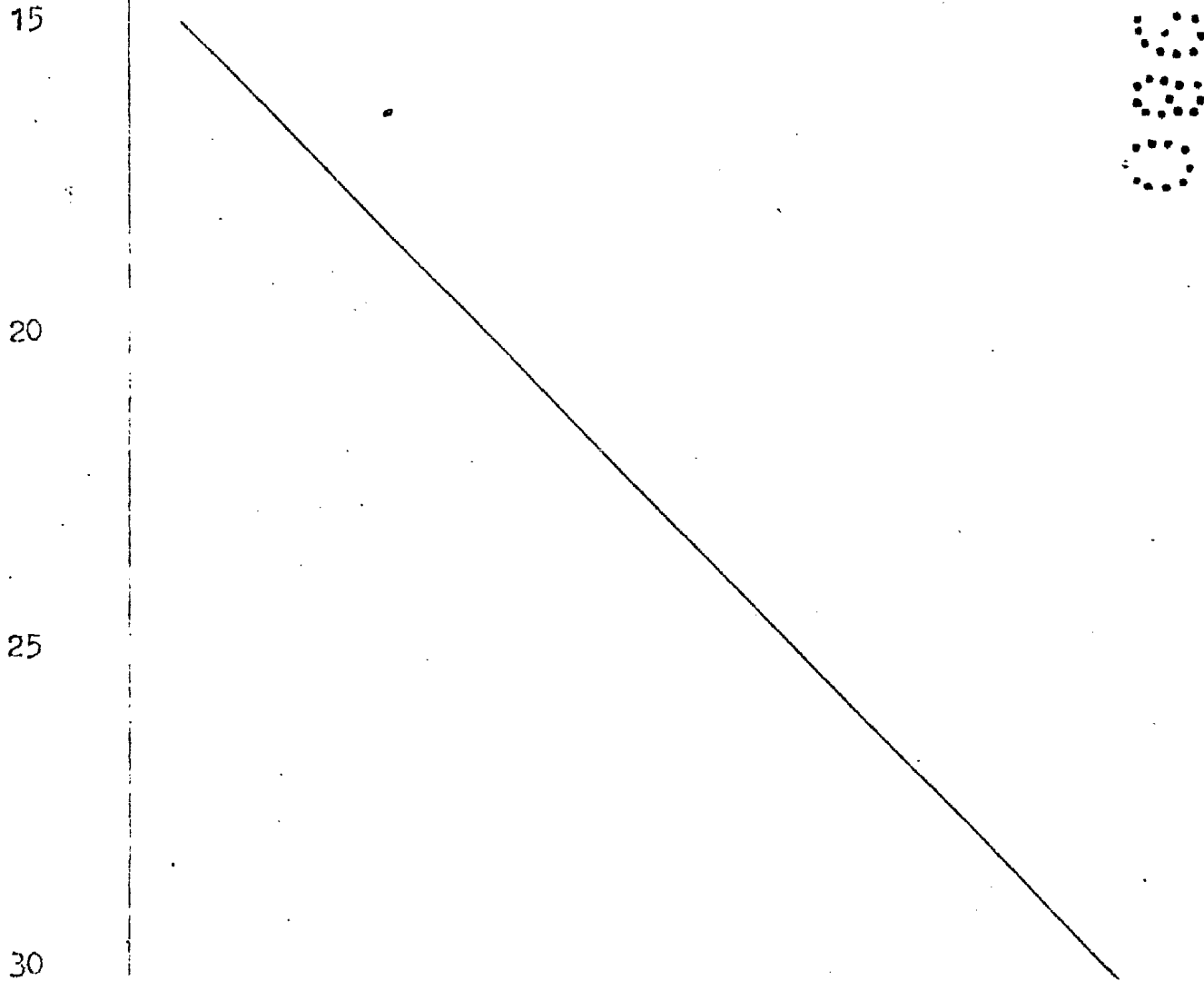


Tabla 3

Muestra de Tubo N°	Estructura de Capas del Producto Estratificado		Espesor de Capa ¹⁾ (mm)	Propiedades Funcionales ²⁾	Resistencia al Descascarillado Interlaminar ³⁾		
	Capas interrior y exterior	Capa adhexiva					
1	B	II	0,39	0,02	0,04	⊙	○
2	B	I	0,39	0,02	0,04	X	○
3	B	I	0,31	0,1	0,04	X	X
4	B	I	0,40	0,01	0,04	X	○
5	B	J	0,39	0,02	0,04	○	○
6	B	K	0,40	0,01	0,04	X	○
7	B	K	0,402	0,008	0,04	X	X
8	B	K	0,39	0,02	0,04	X	X
9	C	H	0,41	0,02	0,03	⊙	○
10	C	I	0,41	0,02	0,03	○	○
11	C	I	0,39	0,03	0,03	○	○
12	C	J	0,40	0,02	0,03	○	○
13	C	K	0,41	0,01	0,03	X	○

Notas:

1) El espesor medio de cada capa de la porción del barril con exclusión del cuello del tubo.

2) Las propiedades funcionales se evaluaron de acuerdo con el método para determinación de la facilidad en la operación de llenado, descrita en la Tabla 2 del Ejemplo 4.

3) La resistencia al descascarillado se determinó de acuerdo con el mismo método que se describe en la Tabla 2 del Ejemplo 4.

Ejemplo 6

Se utilizó una resina caprolactama/adipato de hexametilen-diamonio (L) que tenía una concentración de caprolactama de 91% en moles y una elasticidad de $3,0 \times 10^4$ kg/cm² medida de acuerdo con el método anterior para la capa de resina de barrera de oxígeno, y se utilizó el mismo polietileno de baja densidad (B) empleado en el Ejemplo 4 como la resina olefínica de las capas exterior e interior. Se utilizaron el mismo polietileno de alta densidad (H) modificado con ácido empleado en el Ejemplo 4 ó el mismo copolímero etileno-acetato de vinilo modificado con anhídrido maleico (I) empleado en el Ejemplo 5 para la capa adhesiva interpuesta. Empleando estas resinas, se preparó un envase tubular que tenía los mismos forma y espesor descritos en el Ejemplo 4 y que tenía la estructura de capa estratificada y la relación de espesores que se muestran en la Tabla 4 con los mismos aparato de moldeo y método de moldeo que se describen en el Ejemplo 4. Con respecto a dos clases de envases tubulares preparados de acuerdo con los procedimientos anteriores, se evaluó la resistencia al descascarillado interla-

1
5
10
15
20
25
30
21069

1 minar de acuerdo con el método descrito en la Tabla 2 del
Ejemplo 4, y una muestra que tenía una anchura de 1,0 cm y
una longitud de 5,0 cm se cortó de la muestra en una direc-
5 ción que unía el cuello con el fondo del tubo y la resisten-
cia al descascarillado (resistencia al pelado en T) se mi-
dió a una velocidad de descascarillado de 100 mm/minuto, una
temperatura ambiente de 20°C, y una humedad relativa de 60%.
Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Muestra de Tubo Núm.	Capa Adhesiva Interpuesta	Relación de Espesor (capas interior y exterior/capa adhesiva interpuesta/capa de barrera)	Resistencia ¹⁾ al descascarillado (kg/cm de anchura)	Resistencia al descascarillado interlaminar 2)
1	H	8/0,6/1	1,2 ± 0,3	○
2	I	8/0,6/1	1,4 ± 0,2	X

Notas:

1) El ensayo de descascarillado se llevó a cabo 20 veces entre (la capa exterior y la capa adhesiva interpuesta) y la capa de barrera ó entre (la capa interior y la capa adhesiva interpuesta) y la capa de barrera, y la resistencia al descascarillado se expresó por un valor medio de los valores obtenidos.

2) El ensayo de resistencia al descascarillado interlaminar descrito en la Tabla 2 del Ejemplo 4 se llevó a cabo sobre 100 muestras de cada tubo. El tubo en el que el número de muestras en que tuvieron lugar descascarillado interlaminar y blanqueo era más pequeño se indicó por la marca ○, y el tubo en el que el número de muestras en que tuvieron lugar descascarillado interlaminar y blanqueo era

mayor se indicó por la marca X.

Como resultará evidente por los resultados que se muestran en la Tabla 4, el requerimiento especificado en la presente invención es importante en cuanto a la resistencia práctica al descascarillado interlaminar, aunque el valor de la resistencia al descascarillado interlaminar de la muestra del tubo N° 2 es bastante más alto que el de la muestra del tubo N° 1.

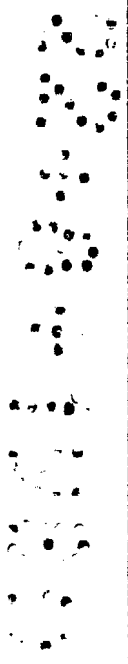
10

15

20

25

30



REIVINDICACIONES

Los puntos que como característica de novedad se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Modelo de Utilidad en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un envase tubular exprimible que comprende una abertura de exprimido roscada, una porción saliente cónica flexible consecutiva a dicha abertura de exprimido roscada y una porción de barril cilíndrico flexible consecutiva a dicha porción saliente cónica, estando formadas dicha abertura exprimible roscada, dicha porción saliente cónica y dicha porción de barril cilíndrica por moldeo en hueco de un parison de una estructura de capas múltiples que incluye al menos una capa compuesta de una resina termoplástica de barrera de oxígeno que tiene un coeficiente de permeabilización para el oxígeno menor que $5,5 \times 10^{-12}$ cc.cm/cm².seg. cmHg medido a una temperatura de 37°C y una humedad relativa de 0%, al menos una capa compuesta principalmente de una resina termoplástica resistente a la humedad y, si es necesario, una capa de resina adhesiva interpuesta entre dichas dos capas, en el que dicha porción de barril cilíndrico tiene un borde extremo cortado y las caras internas enfrentadas de la porción de barril cilíndrico en dicho borde extremo cortado están superpuestas y unidas por fusión entre sí para formar una porción de fondo.

2ª.- Un envase tubular exprimible según la reivindicación 1ª, en el que la resina termoplástica de barrera

1 de oxígeno es un copolímero etileno-alcohol vinílico que
tiene un contenido de unidades de alcohol vinílico de 40 a
85% en moles y la resina resistente a la humedad es una
resina olefínica.

5 3^a.— Un envase tubular exprimible según la rei-
vindicación 1^a, en el que dicho parisón de capas múltiples
comprende una capa intermedia compuesta de un copolímero
etileno-alcohol vinílico que tiene un contenido de unidades
de alcohol vinílico de 40 a 85% en moles y capas interior,
10 y exterior compuestas de una resina olefínica, y en el bor-
de extremo de la porción de barril cilíndrico las caras in-
ternas de la capa de resina olefínica están superpuestas y
unidas por fusión mediante termosellado.

15 4^a.— Un envase tubular exprimible según la rei-
vindicación 3^a, en el que la capa intermedia compuesta de
dicho copolímero etileno-alcohol vinílico está unida a las
capas de resina olefínica interior y exterior a través de
una capa adhesiva compuesta de una resina termoplástica que
contiene grupos carbonilo (-C-) en una concentración de
20 10 a 1400 milimoles de grupos carbonilo por cada 100 g del
polímero.

25 5^a.— Un envase tubular exprimible según la rei-
vindicación 4^a, en el que dicha resina que contiene grupos
carbonilo es una resina olefínica modificada con un ácido
carboxílico etilénicamente insaturado.

6^a.— " UN ENVASE TUBULAR EXPRESIBLE".

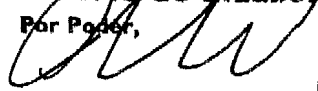
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22.AED.1980

P.A.

Alberio de Ezaburu
Por Poder,



1
5
10
15
20
25
30

Fig. 1

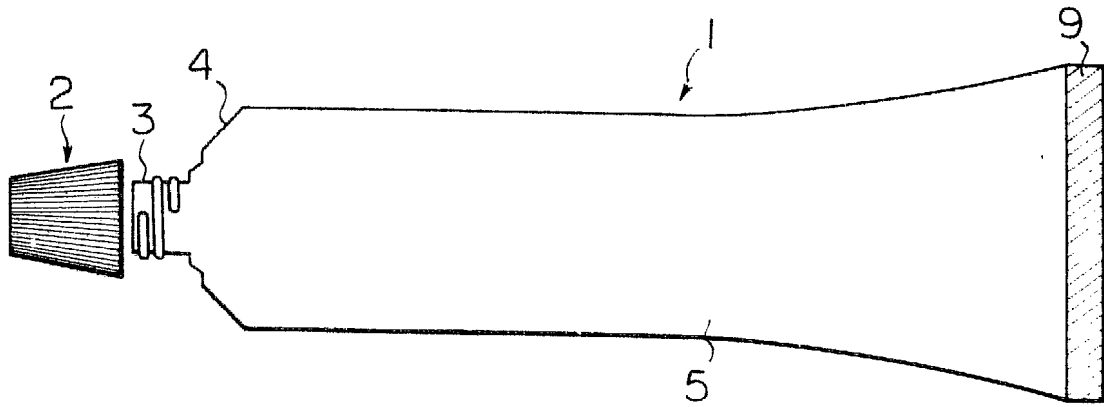


Fig. 2

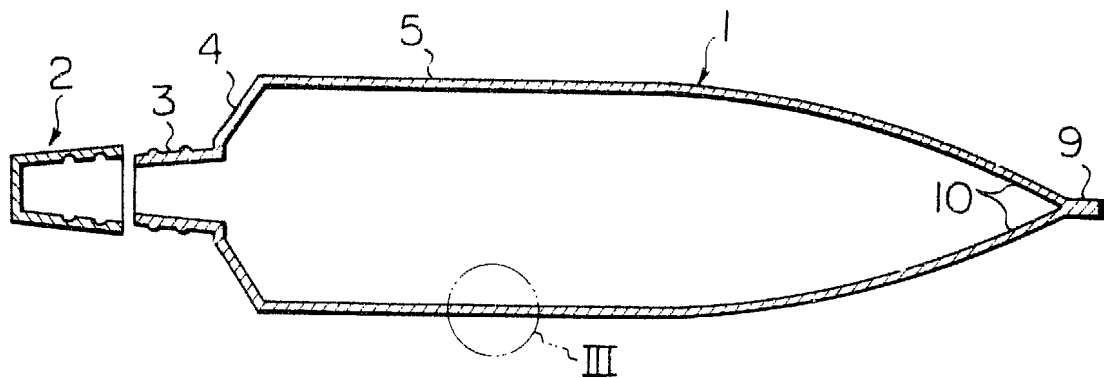
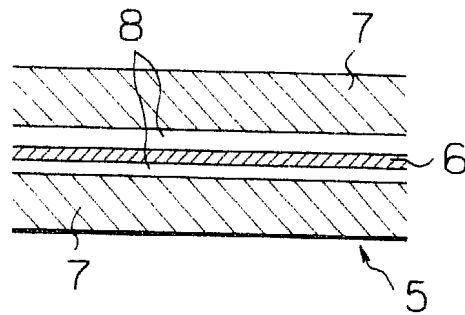


Fig. 3



Alberto de Elzaburu
Per. Esp. F. S.

Fig. 4A

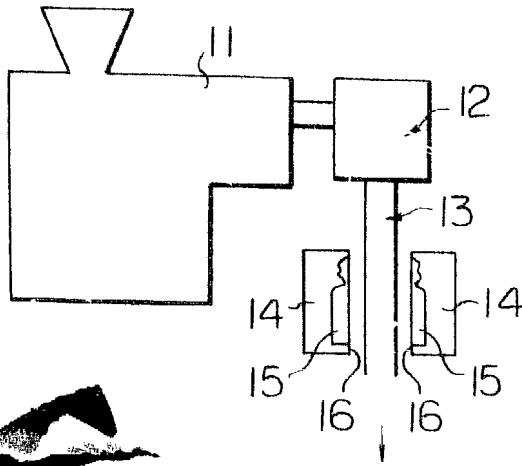


Fig. 4B

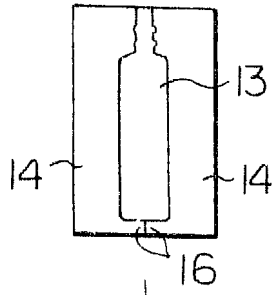


Fig. 4C

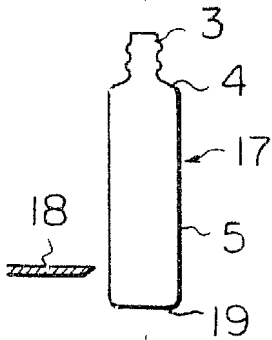


Fig. 4D

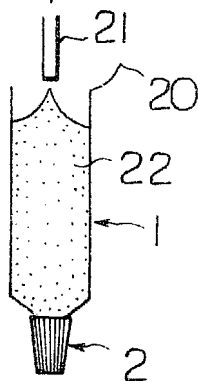


Fig. 4E

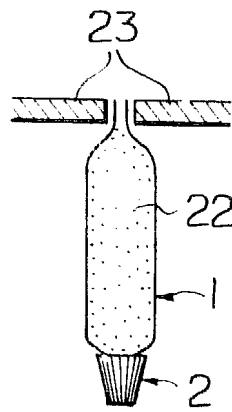
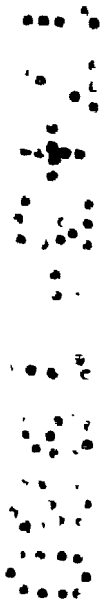
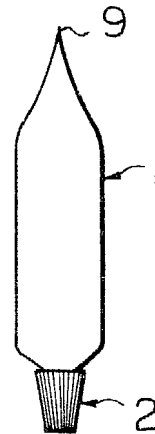


Fig. 4F



Alberto de Elzaburu