



ESPAÑA

19 ES 21 22	17 24 10 Y NUMERO 83927/78
	FECHA DE PRESENTACION 17-3-80

**MODELO DE UTILIDAD**

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 83927/78	32 FECHA 12-7-78	33 PAIS Japón
<b>CADUCADO</b>		
37 FECHA DE PUBLICIDAD	CLASIFICACION INTERNACIONAL B65D 35/00	
34 TITULO DE LA INVENCIÓN "UN ENVASE TUBULAR EXPRIMIBLE PARA MATERIALES VISCOSOS TALES COMO CREMAS DENTALES, COSMETICOS, ALIMENTOS Y OTROS"		
71 SOLICITANTE (S) TOYO SEIKAN KAISHA LIMITED y LION HAMIGAKI KABUSHIKI KAISHA (5408/5409 Div.)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 3-1, 1-Chome, Uchisaiwai-cho, Chiyoda-Ku, Tokyo, Japón y 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 DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (MOD.-. 5.087)		

1 Esta invención se refiere a un envase exprimible de plástico. Más en particular, la invención concierne a un envase exprimible de plástico compuesto de un material plástico estratificado que tiene una propiedad de de-  
5 formabilidad y de recuperación de forma adecuada para ser exprimido y una elevada resistencia al descascarillado interlaminar.

Envases tubulares exprimibles compuestos de diversos materiales estratificados flexibles han sido propo-  
10 puestos hasta ahora como envases tubulares exprimibles para materiales altamente viscosos tales como cremas dentales, cosméticos y alimentos, y botellas exprimibles para alimentos viscosos tales como salsa de tomate, mayonesa, dulce de membrillo y chocolate.

15 En general, estos materiales estratificados flexibles comprenden una capa de barrera de oxígeno intermedia compuesta de un copolímero etileno-acetato de vinilo saponificado y capas de una resina olefínica tales como polietileno estratificado en ambos lados de la capa intermedia.  
20 En el procedimiento para 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 por inyección de una resina y una porción saliente cónica contigua y conectada a la abertura roscada se unen a un extremo del cilindro  
25 mientras que el otro extremo de cilindro se cierra mediante unión por fusión o similares.

En la formación de botellas exprimibles se moldea en hueco en un molde partido un parísón de múltiples  
30 capas dotado de la estructura estratificada antes mencionada.

1 da para obtener una botella.

Sin embargo, estos envases exprimibles conocidos son todavía insuficientes en la combinación de deformabilidad, propiedad de memoria o propiedad de restablecimiento y  
5 resistencia al descascarillado interlaminar que son necesarias para alcanzar una susceptibilidad de exprimido satisfactoria.

Por ejemplo, un envase exprimible de plástico es diferente de un envase exprimible compuesto de una hoja  
10 delgada 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 después, se restablece la forma original debido a una propiedad de restablecimiento demasiado alta. De acuerdo con  
15 ello, cuando 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 se deteriora por la presencia de oxígeno en el envase. Además, debido a la propiedad de restablecimiento  
20 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 considerablemente y se deforme. E incluso, como está incluido aire en el envase, en el momento de la defor-  
25 mación por prensado, el contenido 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 consumo inútil del contenido o el ensuciamiento de un traje, una mesa o un mantel.

30 En el caso de un envase exprimible que tenga

1 que ser muy transparente, por la fuerza de compresión apli-  
cada para expulsar al exterior el contenido o la deformación  
repetida aplicada al envase, se produce fácilmente el descas-  
carillamiento entre la capa de barrera de oxígeno y la capa  
5 de resina olefínica y, como resultado, la transparencia se  
ve degradada drásticamente (es decir, que se produce un fe-  
nómeno denominado de blanqueo), o la resistencia al paso de  
oxígeno o el vapor de agua se ve reducida acusadamente.

Por consiguiente, un objeto primordial de es-  
10 ta invención es proporcionar un envase exprimible de plásti-  
co dotado de una estructura estratificada de capas múltiples,  
que tiene una buena combinación de deformabilidad, propiedad  
de memoria y resistencia al descascarillado interlaminar,  
adecuado para expulsar el contenido por exprimido, y que es  
15 excelente en la propiedad de almacenar el contenido, la pro-  
piedad de retener el aroma y las características de aspecto.

Otro objeto de la presente invención es pro-  
porcionar un envase exprimible que tiene una deformabilidad  
adecuada para expulsar suavemente por exprimido el conteni-  
20 do y que expulsa por exprimido todo el contenido de una ma-  
nera eficaz hasta el final, y que incluye una pared dotada  
de una propiedad de memoria o propiedad de recuperación de  
forma apropiada de tal manera que, cuando se libera la fuer-  
za de prensado para expulsar el contenido por exprimido, no  
25 se aspira aire en exceso al interior del envase, sino que  
el extremo superior del contenido del envase es detenido en  
una posición ligeramente retraída respecto de la abertura  
del envase, en donde se puede expulsar en cada operación de  
exprimido una cantidad apropiada del contenido y no se ori-  
30 gina descascarillado interlaminar ni siquiera aunque se apli-

1 que repetidamente la fuerza de prensado y se deforme repeti-  
damente el envase, y en donde se puede impedir eficazmente  
el deterioro del contenido o la reducción del aroma del con-  
tenido incluso aunque se utilice el recipiente durante un  
5 largo período de tiempo.

Todavía otro objeto de la presente invención  
es proporcionar un envase tubular exprimible excelente en  
la propiedad de almacenar el contenido, la propiedad de rete-  
ner el aroma, la susceptibilidad de exprimido, la propiedad  
10 de llenado y las características de aspecto.

De acuerdo con la presente invención, se pro-  
porciona un envase exprimible que comprende una estructura  
estratificada que incluye al menos una capa compuesta prin-  
cipalmente de al menos una capa de barrera de oxígeno selec-  
15 cionada del grupo constituido por copolímeros etileno-alcohol  
vinílico y poliamidas, al menos una capa compuesta principal-  
mente de una resina olefínica que tiene una elasticidad de  
900 a 9000 kg/cm<sup>2</sup> y una capa adhesiva interpuesta entre di-  
chas dos capas, comprendiendo dicha capa adhesiva una resi-  
20 na olefínica modificada que tiene una elasticidad (Ea) menor  
que la elasticidad (Eb) de dicha resina de barrera de oxígeno  
pero mayor que la elasticidad (Eo) de dicha resina olefí-  
nica, y el espesor de la capa compuesta principalmente por  
la resina olefínica es mayor que la suma del espesor de di-  
25 cha capa de resina de barrera de oxígeno y el espesor de di-  
cha capa adhesiva y en la capa compuesta principalmente por  
la resina olefínica, el producto de la elasticidad (Eo, kg/cm<sup>2</sup>)  
y el espesor (to, cm) está comprendido dentro del intervalo  
de 9 a 170 kg/cm.

30 El envase exprimible de la presente invención

1 se utiliza en forma de un denominado tubo o botella exprimi-  
ble u otra forma modificada similar, adecuada para expulsar  
por exprimido el contenido.

La presente invención se describirá ahora en  
5 detalle con referencia a los dibujos que se adjuntan, en los  
cuales:

La Fig. 1 es una vista en perspectiva que ilus-  
tra una realización del envase tubular de la presente inven-  
ción;

10 la Fig. 2 es una vista en sección que ilustra  
el envase tubular que se muestra en la Fig. 1;

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

15 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  
preparación de envases tubulares de acuerdo con la presente  
invención.

Haciendo referencia a las Figs. 1, 2 y 3 que  
ilustran una realización del envase tubular de la presente  
20 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 cilín-  
drica flexible consecutiva a ella, las cuales están formadas  
25 integralmente a partir de un parísón de capas múltiples, que  
se describe en detalle más adelante en esta memoria, por mo-  
deo en hueco.

Con referencia a la Fig. 3, que es una vista  
ampliada que muestra la sección de la pared del parísón que  
30 constituye estas porciones, una pared 5 del barril incluye

1 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.

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

10 Como un ejemplo adecuado de la resina, puede mencionarse un copolímero de etileno-alcohol vinílico, especialmente uno que tenga un contenido de unidades de alcohol vinílico de 40 a 85% en moles, particularmente de 50 a 80% en moles. Tal copolímero de etileno-alcohol vinílico puede  
15 obtenerse 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 formiato de vinilo, acetato de vinilo o propionato de vinilo, a un grado de saponificación de al menos 96%, especialmente al menos 99%.

Como otro tipo de la resina de barrera de oxígeno, se pueden mencionar resinas de nilón, especialmente nilón 6, nilón 8, nilón 11, nilón 12, nilón 6-6, nilón 6-10,  
25 nilón 10-6 ó copolímeros nilón 6-nilón 6-6.

Estas resinas de barrera de oxígeno pueden utilizarse en la forma de lo que se conoce como una mezcla. Por ejemplo, una mezcla de un copolímero de etileno-alcohol vinílico y una resina de nilón y una mezcla compuesta principalmente por un copolímero de etileno-alcohol vinílico y/o  
30

1 una resina de nilón y que contenga otra resina, por ejemplo, polietileno, un copolímero de etileno-acetato de vinilo o un ionómero pueden utilizarse con tal que el coeficiente de permeabilización de oxígeno sea inferior a  $5,5 \times 10^{-12}$  cc.cm/m<sup>2</sup>.seg.cmHg, especialmente inferior a  $4,5 \times 10^{-12}$  cc.cm/cm<sup>2</sup>.seg.cmHg, medido a una temperatura de 37°C y una humedad relativa de 0%.

Se puede utilizar como resina olefínica de la capa 7 cualquiera de las resinas olefínicas conocidas con tal que se satisfaga la condición de que la elasticidad ( $E_0$ ) esté en el intervalo de 900 a 9000 kg/cm<sup>2</sup>, particularmente 900 a 4000 kg/cm<sup>2</sup>. Especialmente, las resinas olefínicas 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 de etileno-propileno, copolímeros compuestos principalmente de olefinas tales como un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de etileno-éster de ácido acrílico y un ionómero y mezclas de estas poliolefinas, y todas ellas se utilizan ventajosamente como la resina olefínica.

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

30 En la presente invención, con objeto de obte

1 ner características de exprimido especialmente preferidas,  
se utiliza ventajosamente una resina que tiene una elasticidad  
de 900 a 4000 kg/cm<sup>2</sup>, especialmente polietileno de densidad  
baja, un copolímero de etileno-acetato de vinilo o un  
5 ionómero.

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 pre-  
10 fiere usualmente un pigmento. Por ejemplo, pueden utilizarse 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  
15 en forma de una mezcla de dos o más de ellos. El contenido 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 interlaminar y otros factores, es importante que el contenido del pigmento sea  
20 menor que 1,0% en peso, especialmente menor que 0,1% en peso.

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,  
25 puede estratificarse independientemente una capa de material colorante.

En la presente invención es importante que se utilice para la capa adhesiva interpuesta 8 una resina olefínica modificada que tenga una elasticidad (Ea) menor  
30 que la elasticidad (Eb) de la resina de barrera de oxígeno

1 pero mayor que la elasticidad ( $E_0$ ) 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 presencia de grupos polares en el polímero. De acuerdo con ello, hay una diferencia considerable de elasticidad entre la capa de resina olefínica y la capa de barrera de oxígeno, y en el caso de un estratificado que sufre compresión o deformación repetidas veces, tal como un envase exprimible, 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.

De acuerdo con 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.

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

1 do los resultados de los Ejemplos que se dan más adelante  
 en esta memoria, puede obtenerse una combinación de la pro-  
 piedad de deformabilidad y restablecimiento sumamente ade-  
 cuada para el exprimido. Aunque la razón de este efecto ines-  
 5 perado 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.

En la presente invención, se prefiere espe-  
 10 cialmente que la elasticidad ( $E_a$ ) de la resina modificada  
 que se utiliza en la presente invención esté comprendida  
 en el intervalo representado por la fórmula siguiente:

$$E_b - 10000 \quad \gg \quad E_a \quad \gg \quad E_o + 100$$

En la presente invención, cualquiera de los  
 15 productos formados por incorporación de monómeros etilénica-  
 mente insaturados que contienen grupos polares oporcionados  
 en las cadenas principal o laterales de resinas olefínicas  
 por tratamientos conocidos tales como copolimerización de  
 injerto, copolimerización en bloque, polimerización al azar  
 20 y tratamiento terminal puede utilizarse como la resina ole-  
 fínica modificada en la presente invención, con tal que se  
 satisfagan los requerimientos que anteceden.

En calidad de monómero etilénicamente insa-  
 turado que contiene grupos polares, pueden emplearse monó-  
 25 meros que tienen un grupo carbonilo ( $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ ) derivado de un  
 ácido carboxílico, una sal de ácido carboxílico, un anhídri-  
 do carboxílico, un éster de ácido carboxílico, una amida o  
 imida de ácido carboxílico, un aldehído o cetona y monóme-  
 ros que tienen un grupo ciano ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ), un grupo hidróxilo,  
 30 un grupo éter o un anillo de oxirano ( $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ ) en combinación

1 con el grupo carboxilo.

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:

5 (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. ....

10 (B) anhídridos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico y anhídrido tetrahidroftálico. ....

15 (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,  $\gamma$ -hidroximetacrilato de propilo,  $\beta$ -hidroxiacrilato de etilo, metacrilato de glicidilo y acrilato de  $\beta$ -N-etilaminoetilo. ....

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

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

25 En la presente invención, entre los monómeros que anteceden, son especialmente preferidos los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y los anhídridos carboxílicos etilénicamente insaturados. Estos monómeros se utilizan aisladamente o en combinación con otros monómeros para modificación de resina olefinicas. ....

30 Para obtener una elevada fuerza de unión in-

1 terlaminar, tal monómero que contiene grupos carboxilo se  
une a la cadena principal o a una cadena lateral de una resina  
olefínica de tal modo que la concentración de grupos carboxilo  
sea de 1 a 600 miliequivalentes/100 g del polímero y  
5 el grado de cristalización de la resina olefínica modificada  
resultante sea al menos 15%.

Como la olefina, se pueden mencionar, por ejemplo, etileno, propileno, buteno-1, penteno-1 y 4-metilpenteno-1. Estas olefinas se utilizan aisladamente o en forma  
10 ma de una mezcla de dos o más de ellas, con tal que se satisfagan los requerimientos anteriores.

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  
15 sario 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  
20 prean preferiblemente como el polímero-tronco polietileno de alta densidad o polipropileno isotáctico o un copolímero de etileno-propileno altamente cristalino. Además, en condiciones de injerto tan suaves que no causen una reducción sustancial del grado de cristalización, pueden utilizarse  
25 también polietileno de densidad media y polietileno de baja densidad que tengan un grado de cristalización superior a 15%.

El tratamiento de injerto puede conducirse en condiciones conocidas con tal que se satisfagan los requerimientos  
30 anteriores. Por ejemplo, cuando un polímero-tronco

1 compuesto de una resina olefínica se pone en contacto con un  
monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos carbo-  
xilo en presencia de un iniciador de radicales o bajo aplica-  
ción de medios iniciadores de radicales, puede obtenerse fá-  
5 cilmente 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 inicia-  
dor de radicales, se pueden mencionar, por ejemplo, peróxido  
10 dos orgánicos tales como peróxido de dicumilo, hidróperóxido  
de terc.butilo, peróxido de dibenzoilo y peróxido de dilaurilo  
y azonitrilos tales como azobisisobutironitrilo y azobisiso-  
propionitrilo. Estos iniciadores se utilizan en cantidades  
catalíticas conocidas. Como el medio de iniciación de la for-  
15 mación de radicales, pueden mencionarse, por ejemplo, radia-  
ciones ionizantes tales como rayos X, rayos  $\gamma$  y rayos elec-  
trónicos, rayos ultravioletas, combinaciones de rayos ultra-  
violeta con sensibilizadores, y medios mecánicos de inicia-  
ción de la formación de radicales tales como amasado (masti-  
20 cación) y vibraciones ultrasónicas.

En el caso de reacción del sistema homogéneo  
en solución, la resina olefínica, el monómero y el iniciador  
se disuelven en un disolvente aromático tal como tolueno, xil-  
leno o tetralina, y se lleva a cabo la reacción de injerto.  
25 La olefina modificada resultante se recupera como un preci-  
pitado. En el caso de la reacción del sistema heterogéneo,  
un polvo de la resina olefínica se pone en contacto con el  
monómero o una dilución del monómero bajo radiaciones ioni-  
zantes para efectuar el injerto. En el caso de la reacción  
30 del sistema homogéneo en fusión, una mezcla de la resina ole-

1 olefínica y el monómero opcionalmente con el iniciador se ex-  
truye en forma de masa fundida mediante un extrusor o amasa-  
dor para formar una resina olefínica modificada. En cada ca-  
so, la resina olefínica modificada resultante puede someter-  
5 se a un tratamiento de purificación tal como lavado o extra-  
cción a fin de separar el monómero que no ha reaccionado, el  
homopolímero o el iniciador residual. Además, cuando la re-  
sina olefínica modificada resultante se recristaliza en un  
disolvente aromático tal como se ha mencionado arriba y las  
10 condiciones de cristalización se controlan apropiadamente,  
puede ajustarse el tamaño de partícula.

Una resina olefínica modificada que se utili-  
za en la presente invención puede prepararse fácilmente de  
la manera que antecede.

15 De acuerdo con la presente invención, una re-  
sina olefínica modificada que tiene un grado de cristaliza-  
ción de 40 a 65% y una concentración de grupos carbonilo de  
1 a 600 miliequivalentes por cada 100 g del polímero se uti-  
liza en combinación con una resina olefínica seleccionada  
20 del grupo constituido por polietileno de baja densidad, un  
copolímero de etileno-acetato de vinilo y un ionómero. De  
acuerdo con esta realización, aunque la resistencia a la hu-  
medad de la capa de resina olefínica es deficiente, la resis-  
tencia a la permeabilización de la humedad de la estructura  
25 estratificada como un todo puede mejorarse notablemente y  
también es posible mejorar sensiblemente la resistencia a  
la permeabilización del oxígeno en una atmósfera ordinaria.

En la presente invención, las resinas olefí-  
nicas modificadas arriba mencionadas pueden utilizarse ais-  
30 ladamente o en la forma de una mezcla de resinas constitui-

1 da por dos o más de ellas. Además, puede utilizarse una mezcla de tal resina olefínica modificada con otra resina olefínica cristalina. En estas mezclas, la elasticidad de la mezcla de resinas como un todo, el grado de cristalización  
5 y el contenido de grupos carbonilo deben estar dentro de los intervalos arriba mencionados.

Estas capas de resina se coextruyen en fusión en forma de un parison de múltiples capas, y el parison se moldea por soplado para formar una botella exprimible. Además,  
10 más, se forma un envase tubular por termosellado de la parte de borde de la botella así formada. Asimismo, las capas de resina se transforman en una película de múltiples capas y la película se une por solapamiento para formar un envase tubular.

15 La disposición de las capas en un parison o lámina de múltiples capas se determina preferiblemente de acuerdo con el uso previsto del envase producto final o las propiedades físicas requeridas. Por ejemplo, cuando se carga en el envase un contenido no acuoso, no es necesario utilizar  
20 como capa más interior una capa de una resina químicamente inactiva, tal como poliolefina. Sin embargo, cuando se envasa un alimento o similar, se prefiere utilizar para la capa más interior una poliolefina, que es considerada como la más segura desde el punto de vista sanitario. Se describen a continuación ejemplos de disposiciones de capas adecuadas. En la ilustración, A representa una capa de resina termoplástica de barrera de oxígeno, B y B' representan una  
25 capa de resina termoplástica del tipo de olefina, y C representa una capa adhesiva del tipo de olefina modificada.

30 (I) Estructura de tres capas:

1 B/C/A (I)

(II) Estructura de cuatro capas:

B/B'/C/A (2)

B/C/A/C (3)

5 (III) Estructura de cinco capas:

B/C/A/C/B (4)

B/C/A/C/B' (5)

(B+A+C)/C/A/C/(B+A+C) (6)

(IV) Estructura de seis capas:

10 B/B'/C/A/C/B (7)

B/(B+A+C)/C/A/C/B (8)

(V) Estructura de siete capas:

B/(B+A+C)/C/A/C/(B+A+C)B (9)

B/B'/C/A/C/B'/B (10)

15 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  
20 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 ( $t_o$ ) de la capa arriba mencionada  
25 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,  
30 el producto de la elasticidad ( $E_o$ ) y el espesor ( $t_o$ ) esté comprendido dentro del intervalo de 9 a 170 kg/cm. Cuando la

1 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 ad-  
hesiva es mayor que el espesor ( $t_o$ ) de la capa de resina ole-  
5 fínica, es muy difícil impartir una deformabilidad apropia-  
da y una propiedad de restablecimiento suficiente a la es-  
tructura estratificada. De acuerdo con la presente invención,  
cuando se satisface el requerimiento de  $t_o/(t_a + t_b) \geq 1$ , par-  
ticularmente  $t_o/(t_a + t_b) \geq 5$ , es posible impartir a la es-  
10 tructura estratificada una deformabilidad apropiada que es  
adecuada para exprimir al exterior el contenido suavemente  
y de un modo sustancialmente completo y una propiedad de res-  
tablecimiento tal de la pared del envase que no aspirará una  
cantidad excesiva de aire cuando se suprime la fuerza de com-  
15 presión para el exprimido sino que se detendrá el extremo su-  
perior del contenido en una posición ligeramente detrás de  
la abertura del envase. En otras palabras, el contenido puede  
de siempre ser exprimido en una cantidad apropiada cada vez  
que se ejerce una compresión.

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

Además, existe un valor óptimo de la caracte-  
rística de exprimido, representado por el producto ( $t_o \times E_o$ )  
25 de la elasticidad ( $E_o$ ) y el espesor ( $t_o$ ) de la capa de resi-  
na olefínica. Si el valor de este producto es mayor que el  
límite superior del intervalo arriba mencionado, es difícil  
alcanzar una deformabilidad suficiente para exprimir el con-  
tenido suavemente y de modo sustancialmente completo hasta  
30 el final. Adicionalmente, cuando se suprime la fuerza de com-

1 presión, se aspira una cantidad excesiva de aire y surgen  
diversas dificultades. Cuando el valor de este producto es  
más pequeño que el límite inferior del intervalo arriba men-  
5 cionado, la propiedad de restablecimiento se reduce relati-  
vamente y ella algunas veces dificulta detener el extremo  
superior del contenido en una posición ligeramente detrás  
de la abertura del envase.

En la presente invención, se prefiere que el  
espesor de la pared del envase tubular final sea de 0,17 a  
10 1,0 mm, particularmente de 0,3 a 0,7 mm.

La superficie de la pared exterior del enva-  
se tubular de la presente invención puede estar impresa, y  
con objeto de evitar que las letras o los dibujos impresos  
puedan ser eliminados, se prefiere que la superficie exte-  
15 rior estampada se recubra con una pintura de revestimiento  
de última mano utilizada habitualmente, tal como una pintu-  
ra de tipo epoxídico, una pintura de tipo acrílico o una  
pintura de tipo epoxi-vinílico.

El procedimiento para la preparación del en-  
vase tubular de la presente invención se describirá ahora  
20 con referencia a las Figs. 4-A a 4-F. Se utilizan extruso-  
res 11 en un número correspondiente al número de las clases  
de capas de resina que constituyen el parión de capas múl-  
tiples (en el dibujo se muestra un solo extrusor), y una re-  
25 sina de barrera de oxígeno, una resina resistente a la hume-  
dad 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 parión 13 de capas múltiples (véase  
Fig. 4-A).

30 Un par de moldes 14 de dos piezas está dis-

1 puesto a lo largo de la dirección de avance de este parison  
13 de capas múltiples. Los moldes de dos piezas 14 compren-  
den una cavidad 15 dividida por paredes interiores que co-  
rresponden a una abertura de exprimido roscada, una porción  
5 saliente cónica y una porción de barril cilíndrica del enva-  
se tubular final y una pieza insertada de base 16 para apre-  
tar el parison 13.

Con referencia a la Fig. 4-B que ilustra la  
etapa de moldeo por soplado, el parison 13 de capas múlti-  
10 ples extruido desde la matriz 12 es fijado por los moldes  
de dos piezas 14 y la porción del extremo inferior del pari-  
són 13 es apretada por la pieza insertada de base 16, y si-  
multáneamente, un fluido tal como aire, nitrógeno o vapor  
de agua se sopla al interior del parison 13 y dicho parison  
15 13 se moldea por soplado para obtener una botella flexible  
17 (véase la Fig. 4-C) que comprende una abertura de expri-  
mido roscada, una porción saliente cónica, una porción de  
barril cilíndrica y una porción de fondo consecutiva a ella.

En la etapa de cortado que se muestra en la  
20 Fig. 4-C, la botella flexible así formada 17 se corta en el  
borde extremo de la porción de barril por medio de una cu-  
chilla 18 apropiada para separar por corte la porción del  
fondo 19 del borde extremo de la porción de barril.

En la etapa de llenado subsiguiente que se  
25 muestra en la Fig. 4-D, se fija un tapón 2 a la abertura ro-  
cada del tubo propiamente dicho así formado 1 y el tubo pro-  
piamente dicho 1 se coloca en posición invertida, y un con-  
tenido de líquido viscoso 22 se introduce en el tubo propi-  
mente dicho 1 a través del borde extremo 20 del tubo propi-  
30 mente dicho 1 desde una boquilla de llenado.

1 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-  
5 mente por compresión o similar de acuerdo con las necesida-  
des y mientras que el borde extremo 20 del tubo propiamente  
dicho 1 esté siendo fijado por un mecanismo de fusión térmi-  
ca tal como una barra de termosellado, las caras internas  
enfrentadas están superpuestas y unidas por fusión para for-  
10 mar un envase tubular que tiene una porción de fondo forma-  
da por la unión mediante fusión superpuesta, como se muestra  
en la Fig. 4-F.

En la presente invención, la extrusión en es-  
tado de fusión para la formación de un parison de capas múl-  
15 tiples 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 135 y  
230°C, en condiciones conocidas.

El moldeo en hueco del parison de capas múl-  
20 tiples 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 ca-  
liente cónica de la botella resultante. Por ejemplo, el mol-  
25 deo en hueco para la formación de una botella flexible pue-  
de llevarse a cabo por utilización de una máquina de moldeo  
hueca rotativa o intermitente.

La unión mediante fusión superpuesta de las  
caras interiores del borde extremo de la abertura del enva-  
30 se puede llevarse a cabo por utilización no sólo de una ba-

1 rra 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.

5 Se comprenderá fácilmente por parte de los expertos en la técnica del ramo que se puede formar una botella exprimible mediante el proceso del moldeo por fluencia de conformidad con procedimientos similares a los descritos anteriormente.

10 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

15 Se utilizaron un copolímero de etileno-alcohol vinílico (A) 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 y una elasticidad de  $3,5 \times 10^4$  kg/cm<sup>2</sup> medida de acuerdo con el método de ASTM D-638 para la capa de resina de barrera de oxígeno, y un polietileno de baja densidad (B) que tenía un  
20 índice de fluidez de 0,5 g/10 min, una densidad de 0,91 g/cm<sup>3</sup> (medido a 20°C) y una elasticidad de  $1,2 \times 10^3$  kg/cm<sup>2</sup> medida de acuerdo con el método arriba mencionado, un copolímero etileno-acetato de vinilo (C) que tenía un índice de fluidez de 0,5 g/10 min, una densidad de 0,92 g/cm<sup>3</sup> (medida a 20°C),  
25 una elasticidad de  $7,0 \times 10^2$  kg/cm<sup>2</sup> medida de acuerdo con el método anterior y un contenido de acetato de vinilo de 5% en peso, un polietileno de densidad media (D) que tiene un índice de fluidez de 0,4 g/10 min, una densidad de 0,93 g/cm<sup>3</sup> (medida a 20°C) y una elasticidad de  $3,5 \times 10^3$  kg/cm<sup>2</sup>  
30 medida de acuerdo con el método anterior, un polietileno de

1 densidad alta (E) que tenía un índice de fusión de 0,3 g/10  
min, una densidad de 0,95 g/cm<sup>3</sup> (medida a 20°C) y una elas-  
ticidad de 9,8 x 10<sup>3</sup> kg/cm<sup>2</sup> medida de acuerdo con el método  
anterior, un copolímero etileno-propileno (F) que tenía un  
5 índice de fluidez de 1,4 g/10 min, una densidad de 0,90 g/cm<sup>3</sup>  
(medida a 20°C), un contenido de etileno de 11% en moles y  
una elasticidad de 7,8 kg/cm<sup>2</sup> medida de acuerdo con el méto-  
do anterior o un polipropileno (G) que tenía un índice de  
fluidez de 0,7 g/10 min, una densidad de 0,91 g/cm<sup>3</sup> (medida  
10 a 20°C) y una elasticidad de 9,1 x 10<sup>3</sup> kg/cm<sup>2</sup> medida de acuer-  
do con el método anterior se utilizaron como la resina olefi-  
nica para las capas de resina interior y exterior. Un poli-  
etileno de alta densidad modificado con ácido (H) (H3LB, fa-  
bricado y vendido por Mitsubishi Petrochemical) que tenía  
15 una densidad de 0,932 g/cm<sup>2</sup> (medida a 20°C) y una elastici-  
dad de 9,0 x 10<sup>3</sup> kg/cm<sup>2</sup> medida de acuerdo con el método an-  
terior se utilizó para la capa adhesiva a interponer entre  
la capa de resina de barrera de oxígeno y la capa de resina  
olefínica. Estos envases de 5 capas que tenían dimensiones,  
20 estructura de capa del estratificado y relación de espesor  
de las capas respectivas que se muestran en la Tabla 1, se  
prepararon a partir de estas resinas utilizando un aparato  
de moldeo que se describe a continuación.

Se preparó un parísón de capas múltiples fun-  
25 didas que tenía una estructura de capa que se muestra en la  
Tabla 2 utilizando un extrusor de capas múltiples que com-  
prendía un extrusor para una capa de resina de barrera de  
oxígeno que incluía un tornillo que tenía un diámetro de 40  
mm y una longitud efectiva de 300 mm, un extrusor para una  
30 capa adhesiva que incluía un tornillo que tenía un diámetro

1 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 capas de resina olefínica exterior e interior que in-  
cluía un tornillo que tenía un diámetro de 65 mm y una lon-  
5 gitud efectiva de 700 mm y un adaptador que tenía un diáme-  
tro de 65 mm y una longitud efectiva de 700 mm y un adapte-  
dor que tenía un canal de masa fundida de dos ramas. El pe-  
risón así formado se fijó entre moldes de dos piezas ~~enfriados~~  
dos a 100°C y se moldeó en hueco bajo una presión de ~~soplado~~  
10 de 6 kg/cm<sup>2</sup> para formar un envase tubular de capas múltiples  
que tenía una capacidad de 120 g.

La estructura de capa y los resultados de los  
(ensayos realizados sobre la resistencia interlaminar, la pro-  
piedad de exprimido y la facilidad de exprimido con respecto  
15 al tubo así obtenido se muestran en la Tabla 1. Como se com-  
prenderá fácilmente a partir de los resultados de los ~~los~~ ensa-  
yos que se muestran en la Tabla 1, las muestras de los tubos  
Núms. 1, 3, 4, 5, 8 y 11 que satisfacían los requerimientos  
de la presente invención eran excelentes como tubo de expri-  
20 mido, y las muestras de los tubos Núms. 1 y 4 eran especial-  
mente excelentes en las propiedades prácticas requeridas de  
un tubo de exprimido.

25

30

1

5

10

15

20

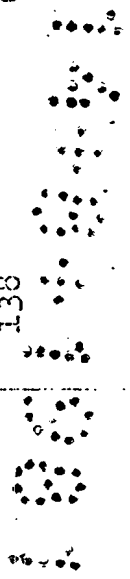
25

30

14030

Tabla 1.

Muestra de tubo No	Resina de las Capas Interior y Exterior	Espesor <sup>1)</sup> del tubo (mm)	Relación de Espesores (capas interior y exterior/capa adhesiva/capa de barro)	Elasticidad <sup>2)</sup> x Espesor (kg/cm) (Capas Interior y Exterior)	Resistencia <sup>3)</sup> al descaecamiento (alargamiento laminar)	Característica de extrusión (mido 4)	Facilidad de extrusión (mido 5)
1	B	0,45	10/0,6/1	54	0	96	⊙
2	B	2,0	44/0,6/1	240	X	70	X
3	B	0,18	4/0,6/1	21,6	0	98	0
4	C	0,45	10/0,6/1	42,8	0	97	⊙
5	D	0,25	5,6/0,6/1	87,5	0	94	0
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	0	93	0
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	0	90	0



1 Notas

1) El espesor medio de las capas exterior e interior de resina olefínica 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 olefínica 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 des-  
cascarillado 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 una 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  
20 exprimida a la cantidad total llenada.

25 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 deformabilidad y restablecimiento (elasticidad retardada) y prevención del exprimido brusco]. La marca ⊙ indica el caso en que al menos 13 mujeres contestaron que el tubo era excelente en la facilidad de exprimido, la marca ○ indica el caso en que 10 a 17 mujeres respondieron que el tubo era excelente en su facilidad de ex-  
30

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

### Ejemplo 2

5 Se utilizó el mismo copolímero (A) etileno-alcohol vinílico que se describe en el Ejemplo 1 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 1 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 1, un copolímero (I) etileno-acetato de vinilo modificado con anhídrido maleico que tenía una densidad de 0,94 g/cm<sup>3</sup> (medida a 20°C), una elasticidad de  $9,5 \times 10^2$  kg/cm<sup>2</sup> 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/cm<sup>3</sup> y una elasticidad de  $3,9 \times 10^3$  kg/cm<sup>2</sup> medida de acuerdo con el método arriba mencionado, 15 o una resina (K) que tenía una elasticidad de  $3,6 \times 10^4$  kg/cm<sup>2</sup> 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 20 capas múltiples que tenía una capacidad de 100 cc por el 25 30

1 mismo aparato de moldeo y el mismo método que se describen en el Ejemplo 1.

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 2.

Como resulta evidente por los datos que se muestran en la Tabla 2, las muestras de los tubos Núms. 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 interlaminar.

15

20

25

30

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30  
14030

Tabla 2

Muestra de tubo Nº	Estructura de Capas del Producto Estratificado		Espesor de Capa <sup>1)</sup> (mm)		Capa de barrera de ordi- seno	Propiedades Funcionales <sup>2)</sup>	Resistencia al Descascarillado Interlaminar <sup>3)</sup>
	Capas interio- rior y ex- terior	Capa ad- hexiva	Capas in- terior y exterior	Capa ad- siva			
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	○

1 Notas:

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

2) Las propiedades funcionales se evalúan de acuerdo con el método para determinación de la facilidad en la operación de llenado, descrita en la Tabla 1 del Ejemplo 1.

3) La resistencia al descascarillado se determinó de acuerdo con el mismo método que se describe en la Tabla 1 del Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Se utilizó una resina caprolactama/adipato de hexamétilen-diamonio (I) que tenía una concentración de caprolactama de 91% en moles y una elasticidad de  $3.0 \times 10^4$  kg/cm<sup>2</sup> 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 1 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 1 ó el mismo copolímero etileno-acetato de vinilo modificado con anhídrido maleico (I) empleado en el Ejemplo 2 para la capa adhesiva interpuesta. Empleando estas resinas, se preparó un envase tubular que tenía los mismos forma y espesor descritos en el Ejemplo 1 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 1. Con respecto a dos clases de envases tubulares preparados de acuerdo con los procedimientos anteriores, se evaluó la resistencia al descascarillado in

1 terlaminar de acuerdo con el método descrito en la Tabla 1 del Ejemplo 1, 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 dirección que unía el cuello con el fondo del tubo y la resistencia al descascarillado (resistencia al pelado en T) se midió a una velocidad de descascarillado de 100 mm/minuto, una temperatura ambiente de 20°C, y una humedad relativa de 50%. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

10 Muestra de Tubo Núm.	Capa Adhesiva Interpuesta	Relación de Espesor (capas interior y exterior/capa adhesiva interpuesta/capa de barrera)	Resistencia al descascarillado (kg/cm de anchura)	Resistencia al descascarillado interlaminar 2)
15 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 1 del Ejemplo 1 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

1 mayor se indicó por la marca X.

Como resultará evidente por los resultados que se muestran en la Tabla 3, 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 Nº 2 es bastante más alto que el de la muestra del tubo Nº 1.

10

15

20

25

30

REIVINDICACIONES

1

5

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: .....

10

1ª.- Un envase tubular exprimible para materiales viscosos, tales como cremas dentales, cosméticos, alimentos y otros, que comprende una abertura de exprimir roscada, una parte de hombros cónica, flexible, que sigue a dicha abertura de exprimir roscada, y una parte de cuerpo cilíndrica flexible consecutiva a dicha parte de hombros cónica estando dicha abertura de exprimir roscada, dicha parte de hombros cónica y dicha parte de cuerpo cilíndrica, formadas de un parison moldeado hueco de una estructura de múltiples capas, caracterizado porque dicha estructura de múltiples capas comprende (a) capas superficiales exterior e interior compuestas principalmente de una resina olefínica que tiene una elasticidad de 700 a 9000 kg/cm<sup>2</sup>, (b) una capa de resina intermedia, de barrera de oxígeno, compuesta principalmente de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de alcohol de etilen-vinilo y poliamidas, y (c) capas de resina adhesiva interpuestas entre dichas capas (a) y dicha capa (b), comprendiendo dicha capa de adhesivo una resina olefínica modificada que tiene una elasticidad (Ea) menor que la elasticidad (Eb) de dicha resina de barrera de oxígeno, pero mayor que la elasticidad (Eo) de dicha resina olefínica,

15

20

25

30

1 en la que el espesor de la capa compuesta principalmente  
de la resina olefínica es mayor que la suma de los espe-  
sores de dicha capa de resina de barrera de oxígeno y el  
5 espesor de dicha capa adhesiva y en la capa compuesta prin-  
cipalmente de la resina olefínica, el producto de la elas-  
ticidad y el espesor es del orden de 9 a 170 kg/cm.

2ª.- Un envase tubular exprimible según la rei-  
vindicación 1ª, en el que dicha estructura estratificada  
tiene una porción de barril cilíndrico, que tiene un borde  
10 extremo cortado, y las caras internas enfrentadas de la  
porción de barril cilíndrico en dicho borde extremo corta-  
do están superpuestas y unidas por fusión entre sí para  
formar una porción de fondo.

3ª.- Un envase tubular exprimible según la rei-  
vindicación 1ª, en el que la capa de resina olefínica se  
15 compone de una resina olefínica que tiene una elasticidad  
(Eo) de 700 a 4000 kg/cm<sup>2</sup>, la capa de resina de barrera de  
oxígeno se compone de un copolímero etileno-alcohol viní-  
lico que tiene un contenido de unidades de alcohol viníli-  
co de 40 a 85% en moles, y la resina olefínica modificada  
20 que constituye la capa adhesiva tiene una elasticidad (Ea)  
que satisface el requerimiento siguiente:

$$Eb - 10000 \geq Ea \geq Eo + 100$$

25 donde Eb representa la elasticidad de la capa de barrera  
de oxígeno.

4ª.- Un envase tubular exprimible según la rei-  
vindicación 1ª, en el que dicha resina olefínica es un poli-  
etileno de baja densidad, un copolímero etileno-acetato de  
30 vinilo o un ionómero.

1 5a.- Un envase tubular exprimible según la reivindicación 1ª, en el que dicha resina olefínica modificada es una resina olefínica modificada que tiene un grado de cristalización de 40 a 95% y una concentración de grupos carbonilo de 1 a 600 miliequivalentes por cada 100 g del polímero.

6a.- Un envase tubular exprimible según la reivindicación 1ª, que tiene la forma de un tubo exprimible.

10 7a.- Un envase tubular exprimible según la reivindicación 1ª, que tiene la forma de una botella exprimible.

8a.- "UN ENVASE TUBULAR EXPRIMIBLE PARA MATERIALES VISCOSOS TALES COMO CREMAS DENTALES, COSMETICOS, ALIMENTOS Y OTROS".

15 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 treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 Madrid, 14. AGO. 1981

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder,



25

30

12081