

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 529**

51 Int. Cl.:

C08K 3/08	(2006.01) B32B 27/08	(2006.01)
C08K 3/16	(2006.01) B32B 27/20	(2006.01)
B32B 1/02	(2006.01) B32B 27/30	(2006.01)
B32B 7/12	(2006.01) B32B 27/32	(2006.01)
B32B 15/082	(2006.01) B32B 27/34	(2006.01)
B32B 15/085	(2006.01) B32B 27/36	(2006.01)
B32B 15/088	(2006.01)	
B32B 15/09	(2006.01)	
B32B 15/18	(2006.01)	
B32B 15/20	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.01.2019 PCT/JP2019/001274**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2019 WO19146491**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2019 E 19744142 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2024 EP 3747952**

54 Título: **Composición de resina y recipiente de absorción de oxígeno**

30 Prioridad:

29.01.2018 JP 2018012622

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ITO, YUSUKE y
NYU, KEISUKE**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 973 529 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina y recipiente de absorción de oxígeno

5 [Campo técnico]
[0001]

La presente invención se refiere a una composición de resina que absorbe oxígeno y a un recipiente.

10 [Antecedentes técnicos]
[0002]

15 Como recipiente de envasado se usan latas metálicas, botellas de vidrio, diversos recipientes de plástico y similares, pero particularmente, se usan los recipientes de plástico para diversas aplicaciones desde el punto de vista de su ligereza, resistencia al impacto, coste y similares. Sin embargo, en el caso de un bote de metal o un recipiente de vidrio, casi no hay permeación de oxígeno a través de la pared del recipiente, mientras que en el caso de un recipiente de plástico, hay una ligera permeación de oxígeno a través de la pared del recipiente, lo que supone un problema en términos de capacidad de conservación del contenido. Por lo tanto, se ha utilizado un recipiente de plástico que comprende una capa absorbente de oxígeno que contiene un agente absorbente de oxígeno capaz de absorber oxígeno y una resina.

20 [0003]

25 Como absorbente de oxígeno, generalmente se usa uno basado en el hierro (por ejemplo, documentos de patente 1 y 2). El documento WO 2001/112410 describe un recipiente que comprende una capa hecha de polipropileno que tiene un contenido de aluminio de 2 a 50 ppm. El documento JPPI 1 80555 describe absorbentes de oxígeno que incluyen metales que pertenecen al Grupo 3B, al Grupo 4B o al Grupo 8 de la Tabla Periódica, específicamente, sales metálicas tales como aluminio, estaño y hierro. El documento US2006069197 describe composiciones eliminadoras de oxígeno que comprenden resinas de poliéster.

30 [Documento de la técnica anterior]

[Documentos de patente]
[0004]

[Documento de patente 1] JP-A-H 04-90848

35 [Documento de patente 2] JP-A- 2007-284632

Resumen de la invención

40 [Problemas a resolver por la invención]

[0005]

45 Aunque el absorbente de oxígeno basado en hierro descrito en los documentos de patente 1 y 2 tiene un alto rendimiento de absorción de oxígeno, existe un caso donde el rendimiento de absorción de oxígeno se deteriora cuando el absorbente de oxígeno basado en hierro se usa con una resina, y se desea una mejora adicional.

[0006]

Es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de resina que absorbe oxígeno y un recipiente que tenga un alto rendimiento de absorción de oxígeno.

50 [Medios para resolver los problemas]

[0007]

La presente invención está definida por una composición de resina que absorbe oxígeno según la reivindicación 1.

55 [0008]

El recipiente según la presente invención se caracteriza porque tiene una capa absorbente de oxígeno hecha de la composición de resina absorbente de oxígeno.

60 [Efecto de la invención]

[0009]

Según la presente invención, es posible proporcionar una composición de resina que absorbe oxígeno y un recipiente que tenga un alto rendimiento de absorción de oxígeno.

65 [Breve descripción de los dibujos]

[0010]

[Figura 1] La Figura 1 es una vista en sección transversal que muestra esquemáticamente un ejemplo de un recipiente según una realización de la presente invención.

5 [Figura 2] La Figura 2 son gráficos que muestran la cantidad de absorción de oxígeno con respecto al contenido de aluminio de los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos comparativos 1 a 4.

[Descripción detallada de la presente invención]

10 [0011]

[Composición de resina absorbente de oxígeno]

15 La composición de resina que absorbe oxígeno según la presente invención incluye un 30 % en masa o menos de un absorbente de oxígeno que contiene polvo de hierro y un haluro metálico, y una resina. Aquí, la composición de resina que absorbe oxígeno tiene un contenido de aluminio de 50 ppm en masa o menos.

[0012]

20 En una resina, particularmente una resina a base de olefina, generalmente se usa un catalizador que contiene aluminio como catalizador en su proceso de fabricación. Después de la reacción, el catalizador se retira usando un agente neutralizante o similar, pero una cierta cantidad de aluminio o más queda contenida como residuo de catalizador en la resina obtenida.

[0013]

25 Los presentes inventores han descubierto que, en una composición de resina que absorbe oxígeno que comprende un absorbente de oxígeno que contiene polvo de hierro y un haluro metálico y una resina, cuando el aluminio está contenido en una resina en una cantidad superior a una cantidad predeterminada, el aluminio inhibe la reacción de hierro con oxígeno y reduce el rendimiento de absorción de oxígeno del hierro. Específicamente, dado que el aluminio tiene una mayor tendencia a la ionización que el hierro, el aluminio reacciona preferentemente con el oxígeno y el agua que el hierro, y se forma una película de óxido de aluminio. Cuando se forma una película de óxido de aluminio sobre el polvo de hierro, se supone que el rendimiento de absorción de hierro del oxígeno disminuye debido a que se inhibe la reacción entre el hierro y el oxígeno. Por consiguiente, los presentes inventores han descubierto que, en una composición de resina que absorbe oxígeno que comprende un absorbente de oxígeno que contiene polvo de hierro y un haluro metálico y una resina, ajustando el contenido de aluminio en la composición a 50 ppm en masa o menos, se puede suprimir la formación de una película de óxido de aluminio y se puede mejorar el rendimiento de absorción del oxígeno.

35 [0014]
En particular, en la composición de resina que absorbe oxígeno según la presente invención, dado que el hierro puede presentar un alto rendimiento de absorción de oxígeno, el contenido del absorbente de oxígeno en la composición puede reducirse, y el coste de producción puede reducirse. Además, como el agente neutralizante usado en la etapa de eliminación del catalizador en la producción de la resina, generalmente se usa hidrotalcita, pero dado que el aluminio está contenido en la hidrotalcita, es preferible que la composición no contenga hidrotalcita. Cabe señalar que, como agente neutralizante distinto de la hidrotalcita, por ejemplo, se usa un agente neutralizante basado en el jabón metálico. A continuación, se describirán los detalles de la presente invención.

45 [0015]

(Absorbente de oxígeno)

50 En la presente invención, el absorbente de oxígeno incluye polvo de hierro y un haluro metálico. Como polvo de hierro, se puede usar polvo de hierro reducido, polvo de hierro atomizado, polvo de hierro electrolítico, polvo de carbonilo de hierro y otros polvos de hierro similares conocidos. Entre estos, puede usarse adecuadamente polvo de hierro reducido que es poroso y tiene un área superficial específica relativamente grande, particularmente, polvo de hierro reducido rotatorio. El polvo de hierro reducido rotatorio es excelente en rendimiento de absorción de oxígeno debido a su alta pureza y a su gran área superficial específica. Se puede usar un tipo de estos polvos de hierro, o se pueden usar dos o más tipos en combinación. El contenido de polvo de hierro en el absorbente de oxígeno es preferiblemente del 3 al 40 % en masa, más preferiblemente del 5 al 30 % en masa.

[0016]

60 Los ejemplos del metal halogenado incluyen haluros tales como metales alcalinos, metales alcalinotérreos, cobre, cinc y hierro. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen cloruro de sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio, cloruro de potasio, bromuro de potasio, yoduro de potasio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio y cloruro de bario. Entre estos, se prefiere el cloruro de sodio. De estos haluros de metales se puede usar un tipo, y se pueden usar 2 o más tipos de los mismos en combinación.

[0017]

65 El haluro metálico se mezcla preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 10 partes en masa, más preferiblemente de 1 a 5 partes en masa, por 100 partes en masa de polvo de hierro que es un agente principal de un absorbente de

oxígeno. Al mezclar el haluro metálico en una cantidad de 0,1 partes en masa o más por 100 partes en masa del polvo de hierro, se puede obtener suficiente rendimiento de absorción de oxígeno. Además, mezclando el haluro de metal en una cantidad de 10 partes en masa o menos basándose en 100 partes en masa del polvo de hierro, es posible suprimir la disminución del rendimiento de absorción de oxígeno debido a la disminución del contenido en polvo de hierro, y también suprimir el defecto de apariencia y la adhesión al contenido debido al combado del haluro de metal.

[0018]

Además del polvo de hierro y el haluro metálico, el absorbente de oxígeno según la presente invención puede incluir además una sustancia alcalina. Al incluir una sustancia alcalina, es posible reducir la cantidad de hidrógeno generado por la reacción de hierro y agua. Los ejemplos de la sustancia alcalina incluyen hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de estroncio y carbonato de bario. De estos, se prefiere el hidróxido de calcio y el óxido de calcio, que es un deshidratado de hidróxido de calcio. Estas sustancias alcalinas pueden usarse en un tipo, y 2 o más tipos de los mismos pueden usarse en combinación.

[0019]

Cuando el absorbente de oxígeno contiene una sustancia alcalina, la sustancia alcalina se mezcla preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 2 partes en masa, más preferiblemente de 1 a 2 partes en masa, por 100 partes en masa del polvo de hierro. Al mezclar la sustancia alcalina en una cantidad de 0,5 partes en masa o más con base en 100 partes en masa del polvo de hierro, la cantidad de hidrógeno generado puede reducirse suficientemente. Además, mezclando una sustancia alcalina en una cantidad de 2 partes en masa o menos basada en 100 partes en masa de polvo de hierro, se puede obtener suficiente rendimiento de absorción de oxígeno.

[0020]

El absorbente de oxígeno se puede preparar, por ejemplo, mediante el siguiente método. En primer lugar, después de pulverizar de forma gruesa el polvo de hierro, se pulverizó finamente mientras se mezclaba añadiendo un haluro de metal y, si fuera necesario, una sustancia alcalina. Como método de mezcla y pulverización, es posible emplear medios conocidos tales como un molino de vibración, un molino de bolas, un molino de tubos, un supermezclador. Sin realizar simultáneamente pulverización y mezclado, se puede emplear un método de recubrimiento pulverizando una solución que contiene un haluro metálico y, si fuera necesario, una sustancia alcalina en la superficie del polvo de hierro preparado a un tamaño de partícula apropiado.

[0021]

Después, tras la clasificación para eliminar las partículas gruesas del material finamente pulverizado, se realiza el tratamiento térmico. La operación de clasificación puede llevarse a cabo mediante tamizado, clasificación de viento o similares. El tratamiento térmico, junto con el tratamiento térmico en presencia de oxígeno (aire), bajo una atmósfera de gas inerte, preferiblemente tratamiento térmico bajo atmósfera de nitrógeno, se realiza preferiblemente en combinación. Específicamente, el tratamiento térmico se realiza en presencia de oxígeno, es preferible realizar un tratamiento térmico bajo una atmósfera de nitrógeno antes y/o después de la etapa de tratamiento térmico. La temperatura de tratamiento térmico bajo una atmósfera de oxígeno es preferiblemente de 400 a 600 °C, más preferiblemente de 500 a 550 °C. El tiempo de tratamiento térmico es preferiblemente de 2 a 12 horas, más preferiblemente de 4 a 10 horas. La temperatura de tratamiento térmico bajo atmósfera de nitrógeno es preferiblemente de 400 a 600 °C, más preferiblemente de 500 a 550 °C. El tiempo de tratamiento térmico es preferiblemente de 0 a 6 horas, más preferiblemente de 0 a 2 horas. Después del tratamiento térmico, es posible clasificar para eliminar las partículas gruesas si fuera necesario, y obtener un absorbente de oxígeno.

[0022]

(Resina)

La resina contenida en la composición de resina que absorbe oxígeno según la presente invención no está particularmente limitada, pero se puede usar una resina termoplástica. Específicamente, resinas basadas en olefinas tales como polietileno de baja, media o alta densidad, copolímero de polipropileno-propileno, polibuteno-1, copolímero de etileno-buteno-1, copolímero de etileno-propileno-buteno-1, polimetilpenteno-1, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de olefina iónicamente reticulado (ionómero), copolímero de etileno-alcohol vinílico o mezclas de los mismos; resina a base de estireno tal como poliestireno, copolímero de estireno-butadieno, copolímero de estireno-isopreno y resina ABS; poliéster, tal como tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, tereftalato de politetrametileno, tereftalato de polietileno modificado con glicol, ácido poliláctico y succinato de polibutileno; poliamida tal como nailon 6 y nailon 66; policarbonato, y similares. De estos, se prefiere una resina a base de olefina, y se prefiere más el polipropileno. Estas resinas se pueden usar en un tipo, y se pueden usar 2 o más tipos de los mismos en combinación.

[0023]

(Método para producir una composición de resina absorbente de oxígeno)

La composición de resina que absorbe oxígeno según la presente invención se puede obtener combinando y mezclando el agente absorbente de oxígeno en la resina. El mezclado puede ser mezclado por fusión o mezcla en

seco. Cuando se mezcla una pequeña cantidad de un absorbente de oxígeno, es preferible preparar una mezcla madre que contenga un absorbente de oxígeno a una alta concentración y mezclar la mezcla madre en una resina.

[0024]

5 (Contenido de aluminio)

En la composición de resina que absorbe oxígeno según la presente invención, la composición de resina contiene aluminio y el contenido de aluminio es de 50 ppm en masa o menos. Cuando el contenido de aluminio supera las 50 ppm en masa, el rendimiento de absorción de oxígeno disminuye. El contenido de aluminio es preferiblemente 45 ppm en masa o menos, más preferiblemente 40 ppm en masa o menos, aún más preferiblemente 30 ppm en masa o menos, y particularmente preferiblemente 20 ppm en masa o menos. Obsérvese que el límite inferior del intervalo del contenido de aluminio no está particularmente limitado, y un contenido más pequeño de aluminio es preferible porque la reacción entre el hierro y el oxígeno no se inhibe más. El contenido de aluminio se mide mediante el analizador ICP (nombre comercial: 720-ES, fabricado por Varian).

[0025]

20 Como se ha descrito anteriormente, un catalizador que contiene aluminio se usa como catalizador en el momento de producir una resina, y en algunos casos, se usa un aluminio que contiene hidrotalcita como agente neutralizante. Por lo tanto, el contenido de aluminio de la composición de resina que absorbe oxígeno se puede ajustar a 50 ppm en masa o menos usando una resina que no contiene hidrotalcita o similar usando una resina que tiene menos residuo catalizador.

[0026]

(Contenido del absorbente de oxígeno)

25 En la composición de resina que absorbe oxígeno según la presente invención, el contenido del absorbente de oxígeno es 30 % en masa o menos, preferiblemente 10 % en masa o más y 30 % en masa o menos, y aún más preferiblemente 20 % en masa o más y 27 % en masa o menos. En la composición de resina que absorbe oxígeno según la presente invención, dado que el hierro puede presentar un alto rendimiento de absorción de oxígeno, el contenido del absorbente de oxígeno en la composición puede reducirse al 30 % en masa o menos, y el coste de producción puede reducirse. Además, se pueden mejorar la formabilidad y las características del recipiente.

[0027]

[Recipiente]

35 El recipiente según la presente invención tiene una capa absorbente de oxígeno hecha de una composición de resina que absorbe oxígeno según la presente invención. Dado que la composición de resina que absorbe oxígeno según la presente invención tiene un alto rendimiento de absorción de oxígeno, el recipiente según la presente invención que tiene una capa absorbente de oxígeno compuesta por la composición presenta un alto rendimiento de absorción de oxígeno y presenta altas propiedades de almacenamiento del contenido. En particular, dado que la capa fotoabsorbente tiene un alto rendimiento de absorción de oxígeno, el espesor de la capa barrera de oxígeno y la capa fotoabsorbente se pueden reducir en el recipiente según la presente invención, y el coste de fabricación se puede reducir.

[0028]

45 El recipiente según la presente invención no está especialmente limitado en su configuración siempre que tenga una capa fotoabsorbente fabricada de una composición de resina absorbente de oxígeno según la presente invención, pero preferiblemente tiene una estructura multicapa que incluye la capa fotoabsorbente, y más preferiblemente tiene una estructura multicapa que incluye la capa fotoabsorbente como capa intermedia. La figura 1 muestra un ejemplo de la estructura de la pared del recipiente según la presente invención. El recipiente mostrado en la FIG. 1 tiene una configuración de capa exterior 1/capa adhesiva 2a/capa de barrera de oxígeno 3/capa adhesiva 2b/capa absorbente de oxígeno 4/capa interior 5 en orden desde el exterior. Dado que la capa 3 de barrera de oxígeno se proporciona fuera de la capa 4 de absorción de oxígeno, el oxígeno que no puede bloquearse mientras bloquea la permeación de oxígeno del exterior por la capa 3 de barrera de oxígeno también puede ser absorbido por la capa 4 de absorción de oxígeno por otro lado, el oxígeno residual en el recipiente puede ser absorbido por la capa 4 de absorción de oxígeno además, es preferible que la capa exterior 1 y la capa interior 5 contengan dióxido de titanio. Por lo tanto, la coloración debida al polvo de hierro contenido en la capa fotoabsorbente 4 puede estar oculta.

[0029]

(Capa absorbente de oxígeno)

60 La capa fotoabsorbente está hecha de una composición de resina que absorbe oxígeno según la presente invención. La relación de la masa de la capa absorbente de oxígeno (relación de masa relacionada con el espesor) con respecto a la masa de todo el recipiente (100 % en masa) es preferiblemente del 20 % en masa o menos, más preferiblemente del 1 % en masa o más y del 15 % en masa o menos, y aún más preferiblemente del 5 % en masa o más y del 10 % en masa o menos. En la composición de resina que absorbe oxígeno según la presente invención que constituye la capa fotoabsorbente, ya que el hierro puede presentar un alto rendimiento de absorción de oxígeno, la relación puede reducirse al 20 % en masa o menos, y el coste de producción puede reducirse. Además, el peso del recipiente puede

reducirse. El espesor de la capa fotoabsorbente es preferiblemente de 5 µm o más y 300 µm o menos, y más preferiblemente de 10 µm o más y 200 µm o menos.

[0030]

5 (Capa barrera de oxígeno)

Como material de la capa de barrera de oxígeno, se puede usar una resina de barrera de gases tal como un copolímero de etileno-alcohol vinílico, un nailon MXD6 o un ácido poliglicólico. De estos, desde el punto de vista de sus altas propiedades de bloqueo de oxígeno, se prefiere un copolímero de etileno-alcohol vinílico. Estos materiales pueden usarse en un tipo, y 2 o más tipos de los mismos pueden usarse en combinación. También es posible usar una mezcla del material y una resina a base de poli olefina. Una lámina metálica, tal como aluminio o acero, una película inorgánica depositada por vapor de película fina, o una película de recubrimiento de barrera de gases obtenida aplicando una barrera de gases como capa barrera de oxígeno puede usarse material tal como alcohol polivinílico o ácido poliacrílico a una película base.

[0031]

Es preferible que la capa barrera de oxígeno se proporcione fuera de la capa fotoabsorbente desde el punto de vista de bloquear eficazmente el oxígeno antes de que el oxígeno que permea desde el exterior del recipiente alcance la capa fotoabsorbente. Cuando la capa barrera de oxígeno contiene un copolímero de etileno-alcohol vinílico, la relación de la masa de la capa barrera de oxígeno a la masa de todo el recipiente (100 % en masa) (relación másica con respecto al espesor) es preferiblemente del 10 % en masa o menos, más preferiblemente del 1 % en masa o más y del 9 % en masa o menos, y aún más preferiblemente del 2 % en masa o más y del 8 % en masa o menos. En la composición de resina que absorbe oxígeno según la presente invención que constituye la capa fotoabsorbente, ya que el hierro puede presentar un alto rendimiento de absorción de oxígeno, la relación puede reducirse al 10 % en masa o menos, y el coste de producción puede reducirse. Además, el peso del recipiente puede reducirse. El espesor de la capa de barrera de oxígeno es preferiblemente de 5 µm o más y de 200 µm o menos, y más preferiblemente de 5 µm o más y de 150 µm o menos.

[0032]

30 (Capa interior, capa exterior)

El material de la capa interior y la capa externa no está particularmente limitado, por ejemplo, una resina a base de olefina tal como polietileno de baja, media o alta densidad, polipropileno, copolímero de etileno-propileno, polibuteno-1, copolímero de propileno-buteno-1, polimetilpenteno-1, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-ácido (meta) acrílico, un copolímero de olefina reticulado con iones (ionómero) o una mezcla de los mismos; una resina a base de poliestireno tal como poliestireno, copolímero de estireno-butadieno, copolímero de estireno-isopreno y resina ABS; poliéster, tal como tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, tereftalato de politetrametileno, tereftalato de polietileno modificado con glicolida, ácido poliláctico y succinato de polibutileno; poliamida tal como nailon 6 y nailon 66; policarbonato, y similares. Estos materiales pueden usarse en un tipo, y 2 o más tipos de los mismos pueden usarse en combinación. Además, el material de la capa interior y el material de la capa exterior pueden ser iguales o diferentes. El espesor de la capa interior y la capa externa no está particularmente limitado, pero puede ser, por ejemplo, de 30 a 1000 µm.

[0033]

45 (Capa adhesiva)

El material de la capa adhesiva no está particularmente limitado, y los ejemplos de los mismos incluyen un copolímero de etileno-ácido acrílico, un copolímero de olefina reticulado con iones, un polietileno injertado con anhídrido maleico, un polipropileno injertado con anhídrido maleico, una poliolefina injertada con ácido acrílico, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de copolímero y una poliamida de copolímero. Estos materiales pueden usarse en un tipo, y 2 o más tipos de los mismos pueden usarse en combinación. El espesor de la capa adhesiva no está particularmente limitado, pero puede ser, por ejemplo, de 1 a 20 µm.

[0034]

55 (Método para fabricar contenedores)

El método para fabricar un recipiente según la presente invención no está particularmente limitado. Por ejemplo, el material correspondiente a cada capa puede amasarse fundiéndose mediante una extrusora y luego extrudirse en una forma predeterminada a través de un troquel múltiple multicapa tal como un troquel T o un troquel circular. Los materiales pueden fundirse y amasarse por un inyector correspondiente a cada capa, y luego inyectarse conjuntamente o inyectarse secuencialmente en un molde de inyección para producir un recipiente multicapa o una preforma para el recipiente. Además, puede emplearse un método de laminación tal como laminación en seco, laminación en sándwich, recubrimiento por extrusión o similares.

[0035]

65

El moldeo puede ser una película, lámina, botella o tubo que forma parísón, o una tubería, botella o tubo que forma una preforma, o similares. La formación de botellas de parisones, tuberías o preformas se facilita pellizcando el extrudido en un par de moldes divididos y soplando fluido en el interior. Además, después de enfriar la tubería o preforma, se calienta a la temperatura de estiramiento, se estira en la dirección axial y se estira por soplado en la dirección circunferencial por presión del fluido para obtener una botella de soplado por estiramiento. Además, se puede obtener un recipiente en forma de copa, un recipiente en forma de bandeja o similar realizando moldeo al vacío, moldeo neumático, moldeo en voladizo, moldeo asistido por tapón o similares en la película o la lámina. Además, en el caso de una película multicapa, se puede superponer o doblar en forma de bolsa, y la periferia se puede sellar térmicamente en un recipiente en forma de bolsa.

[0036]
(Uso)

Dado que el recipiente según la presente invención es excelente en rendimiento de absorción de oxígeno, puede usarse adecuadamente como un recipiente para, por ejemplo, arroz cocido, café, sopa o similares.

[Ejemplos]

[0037]

En lo sucesivo, la presente invención se describirá más específicamente mediante ejemplos. El rendimiento de absorción de oxígeno de los gránulos de composición de resina que absorben oxígeno y el recipiente obtenido en cada uno de los ejemplos se evaluó mediante el siguiente método.

[0038]

[Evaluación del rendimiento de absorción de oxígeno de los gránulos de composición de resina absorbente de oxígeno]

Se colocaron 3 g de un gránulo de composición de resina que absorbe oxígeno y 1 ml de agua destilada dentro de un recipiente de copa de plástico impermeable a gas que tenía un volumen interior de 85 ml laminado con lámina de acero, de modo que ambos no entraron en contacto entre sí. Posteriormente, se usó una película laminada de lámina metálica impermeable a los gases para calentar el sello y sellar el recipiente en aire. Después de un almacenamiento de 1 día del recipiente a 50 °C, la concentración de oxígeno dentro del recipiente se midió usando un cromatógrafo de gases (nombre comercial: CP4900, fabricado por Agilent). A partir de los resultados de medición obtenidos, se calculó la cantidad de absorción de oxígeno por masa de los gránulos de composición de resina que absorben oxígeno. Los resultados se dan en la Tabla 1. En la Tabla 1, la cantidad de absorción de oxígeno se mostró como una relación relativa (unidad: %) cuando la cantidad de absorción de oxígeno del gránulo de composición de resina que absorbe oxígeno (contenido de aluminio; 7 ppm en masa) del Ejemplo 1 se estableció en un 100,0 %

[0039]

[Evaluación de la capacidad de almacenamiento del contenido del recipiente]

Se colocó arroz dentro del recipiente, y el recipiente se selló por calor bajo una atmósfera de concentración de oxígeno del 1 % usando una película laminada de lámina metálica impermeable al gas y se selló. En este momento, el área efectiva del recipiente fue de 220 cm², y el espacio de cabeza dentro del recipiente fue de 50 ml. Después de almacenar el recipiente durante 300 días a 23 °C, 50 % HR, se midió la concentración de oxígeno dentro del recipiente usando un cromatógrafo de gases (nombre comercial: CP4900, fabricado por Agilent). La capacidad de conservación del contenido se evaluó a partir de la concentración de oxígeno en el recipiente después del almacenamiento según los siguientes criterios. Los resultados se dan en la Tabla 2.

○: La concentración de oxígeno en el recipiente después del almacenamiento es inferior al 1 %.

Δ: La concentración de oxígeno en el recipiente después del almacenamiento es 1 % o más y menor que 1,15 %

x: La concentración de oxígeno en el recipiente después del almacenamiento es 1,15 % o más.

[0040]

[Ejemplo 1]

(Preparación del Absorbente de oxígeno)

Se mezclaron 100 partes en masa de polvo de hierro reducido rotatorio (cantidad de hierro de metal 90 % en masa, diámetro de partícula promedio de 45 μm), 2 partes en masa de cloruro de sodio y 1 parte en masa de hidróxido de calcio, y se realizó el tratamiento de pulverización durante 10 horas usando un molino de bolas de vibración. Posteriormente, las partículas gruesas de 90 μm o más se retiraron clasificando con un tamiz de 180 mallas para obtener un producto mezclado finamente pulverizado. El producto pulverizado mixto (50 kg) obtenido se llenó en un horno rotatorio de tipo discontinuo que tenía un volumen interno de 230 L, y el tratamiento térmico se realizó durante 8 horas bajo las condiciones de velocidad de rotación de 6 rpm, caudal de gas nitrógeno 10 l/min y 550 °C. (2 horas para aumentar la temperatura y 8 horas para enfriar). En el

tratamiento térmico, se hizo fluir aire a un caudal de 10 L/min durante 6 horas en lugar de gas nitrógeno, promoviendo así la oxidación superficial. Posteriormente, se retiraron partículas gruesas de 90 µm o más mediante clasificación con un tamiz de 180 mallas para obtener un absorbente de oxígeno.

5 [0041]
(Preparación de gránulos de la composición de resina absorbente de oxígeno)

10 29 partes en masa del agente absorbente de oxígeno y 71 partes en masa de polipropileno aleatorio (PP aleatorio) (densidad: 0,91 g/cm³, índice de fusión (MI): 0,6 g/10 min, 230 °C) se amasaron en estado fundido mediante un extrusor de doble tornillo (nombre comercial: TEM-35B, fabricado por Toshiba Machinery) y moldeado para producir gránulos de composición de resina que absorben oxígeno. El contenido de aluminio de los gránulos de composición de resina que absorben oxígeno fue de 7 ppm en masa. Incidentalmente, el contenido de aluminio se midió mediante el analizador ICP (nombre comercial: 720-ES, fabricado por Varian). Con respecto a los gránulos de composición de resina que absorben oxígeno obtenidos, el rendimiento de absorción de oxígeno se evaluó mediante el método anterior. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y la Figura 2.

[0042]
[Ejemplos 2 y 3, Ejemplos comparativos 1 a 4] El Ejemplo 3 es una realización de referencia, no según la invención.

20 Se preparó un gránulo de composición de resina que absorbe oxígeno y se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el contenido de aluminio del gránulo de composición de resina que absorbe oxígeno se cambió como se muestra en la Tabla 1 cambiando el PP aleatorio utilizado en la preparación del gránulo de composición de resina absorbente de oxígeno. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y la Figura 2,

25 [0043]
[Tabla 1]

	Contenido de Al (ppm en masa)	Cantidad de absorción de oxígeno (%)
30 Ejemplo 1	7	100,0
Ejemplo 2	26	99,8
Ejemplo 3	60	99,7
35 Ejemplo comparativo 1	64	95,0
Ejemplo comparativo 2	75	94,0
Ejemplo comparativo 3	89	93,0
Ejemplo comparativo 4	120	90,0

40 [Ejemplo 4]

45 En la preparación de los gránulos de composición de resina que absorben oxígeno en el Ejemplo 1, un gránulo de composición de resina que absorbe oxígeno (contenido de aluminio; menos de 10 ppm por masa) sustancialmente libre de aluminio se preparó cambiando el PP aleatorio utilizado. Además, un copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH, contenido de etileno: 32 % en moles de grados: 99,6 % en moles) como material de la capa barrera de oxígeno, se preparó un polipropileno de bloque blanco (bloque blanco PP) que contiene un 8 % en masa de pigmento blanco de titanio como material de la capa interior y la capa exterior, y un polipropileno modificado con anhídrido maleico (PP modificado con anhídrido maleico) (MI:1,0 g /10 min, 230 °C) como material de la capa adhesiva.

50 [0044]
Estos materiales se usaron para producir láminas de seis capas de cuatro tipos (capa exterior (40 % en peso)/capa adhesiva (2 % en peso)/capa de barrera de oxígeno (7 % en peso)/capa adhesiva (2 % en peso)/capa absorbente de oxígeno (7 % en peso)/capa interior (42 % en peso) que tiene un espesor de 500 µm mediante un aparato de moldeo que consiste en un extrusor de tornillo único, un bloque de alimentación, un troquel T, un rodillo de enfriamiento y un aparato de recogida de láminas. La lámina obtenida en una máquina de moldeo al vacío, sometida a moldeo por embutido profundo usando una matriz de moldeo de múltiples piezas, el diámetro exterior de la abertura 140 x 105 mm, una altura 40 mm, para moldear el recipiente de embutido profundo multicapa de 330 ml de contenido. El recipiente obtenido se evaluó para determinar la capacidad de conservación del contenido por el método anterior. Los resultados se dan en la Tabla 2.

[0045]
[Ejemplo 5]

65 Se preparó un recipiente y se evaluó mediante el mismo método que en el Ejemplo 4, excepto que la configuración de la capa se cambió A una capa externa (40 % en masa)/una capa adhesiva (2 % en masa)/una capa de barrera de

oxígeno (6 % en masa)/una capa adhesiva (2 % en masa)/una capa absorbente de oxígeno (7 % en masa)/una capa interna (43 % en masa). Los resultados se dan en la Tabla 2.

[0046]

5 [Ejemplo 6]

Se preparó un recipiente y se evaluó mediante el mismo método que en el Ejemplo 4, excepto que se usaron 26 partes en masa del absorbente de oxígeno y el PP aleatorio 74 partes en masa para preparar los gránulos de composición de resina que absorben oxígeno. Los resultados se dan en la Tabla 2.

10

[0047]

[Ejemplo comparativo 5]

En la preparación de los gránulos de composición de resina que absorben oxígeno, se preparó un gránulo de composición de resina que absorbe oxígeno que contiene 140 ppm en masa o más de aluminio 5 cambiando el PP aleatorio utilizado. Se preparó un recipiente y se evaluó mediante el mismo método que en el Ejemplo 4, excepto que se usaron los gránulos de composición de resina que absorben oxígeno. Los resultados se dan en la Tabla 2.

15

[0048]

20 [Tabla 2]

	Capa absorbente de oxígeno		% en masa de capa de barrera de oxígeno (% en masa)	Evaluación de la capacidad de almacenamiento de contenido
	Contenido de Al (ppm en masa)	Contenido del absorbente de oxígeno (% en masa)		
Ejemplo 4	<10	29	7	o
Ejemplo 5	<10	29	6	Δ
Ejemplo 6	<10	26	7	Δ
Comparativo Ejemplo 5	≥140	29	7	x

25

30

[Descripción de los símbolos]

35

[0049]

Capa externa

2b Capas adhesivas

Capa de barrera de oxígeno

Capa absorbente de oxígeno

45

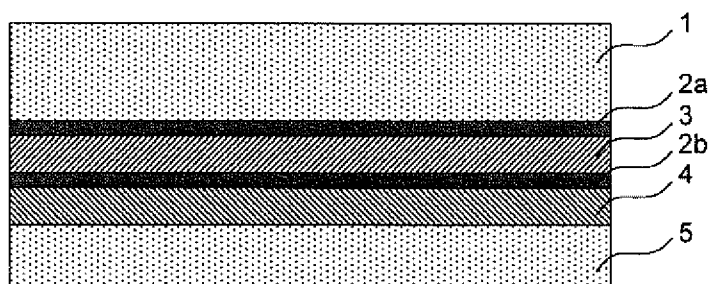
5

Capa interior

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de resina que absorbe oxígeno que comprende un absorbente de oxígeno que contiene polvo de hierro y un haluro de metal y una resina a base de olefina, F caracterizado porque la composición de resina que absorbe oxígeno contiene aluminio y un contenido del aluminio es de 50 ppm en masa o menos.
2. La composición de resina que absorbe oxígeno según la reivindicación 1 o 2, en donde la composición de resina que absorbe oxígeno no contiene hidrotalcita.
- 10 3. Un recipiente que comprende una capa (4) de absorción de oxígeno fabricada de la composición de resina que absorbe oxígeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2.
- 15 4. El recipiente de la reivindicación 3, que comprende además una capa (3) de barrera de oxígeno que comprende un copolímero de etileno-alcohol vinílico fuera de la capa (4) de absorción de oxígeno.
5. El recipiente según la reivindicación 4, en donde una relación de una masa de la capa (3) de barrera de oxígeno a una masa de todo el recipiente es del 10 % en masa o menos.
- 20 6. El recipiente según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en donde la relación de la masa de la capa (4) de absorción de oxígeno a la masa de todo el recipiente es del 20 % en masa o menos.

[Figura 1]



[Figura 2]

