(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 434 255**

(51) Int. Cl.:

B65D 1/02 (2006.01)
B29C 47/04 (2006.01)
B29C 49/04 (2006.01)
B29C 47/92 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2010** **E 10004771 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013** **EP 2384984**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de artículos huecos moldeados por soplado multicapa, y artículo hueco moldeado por soplado multicapa de este tipo**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.12.2013

(73) Titular/es:

CLARIANT MASTERBATCHES (ITALIA) S.P.A. (100.0%)
Via Lainate, 26
20010 Pogliano Milanese, IT

(72) Inventor/es:

TORCHIO, MAURIZIO y
MINOTTI, CLAUDIO

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 434 255 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

Procedimiento para la producción de artículos huecos moldeados por soplado multicapa, y artículo hueco moldeado por soplado multicapa de este tipo.

La presente invención se refiere a artículos huecos multicapa, moldeados por soplado, y a un proceso de moldeo por co-extrusión-soplado para la producción de dichos artículos huecos multicapa, hechos de polímeros termoplásticos y caracterizados por un efecto visual específico. Más en particular, la presente invención se refiere a artículos huecos multicapa y a un proceso de moldeo por co-extrusión-soplado para la producción de dichos artículos huecos multicapas, en donde al menos una capa es una capa continua con un grado uniforme de espesor, y al menos una capa es una capa discontinua con un grado variable de espesor, lo cual resulta en un diseño en superficie y/o efecto de color visual específico.

Para los fines de la invención, los artículos huecos moldeados por soplado son preferiblemente recipientes, p. ej. botellas.

El moldeo por soplado de artículos huecos termoplásticos se realiza convencionalmente mediante moldeo por soplado de un parisón polimérico termoplástico extrudido o mediante moldeo por soplado de una pre-forma polimérica termoplástica, siendo esta última habitualmente moldeada por inyección a partir de un polímero termoplástico. El parisón polimérico termoplástico caliente o la pre-forma calentada es alojado dentro de una cavidad del molde, tras lo cual gas a presión proporciona el moldeo por soplado del artículo hueco a la forma de la cavidad del molde.

Técnicas de extrusión son bien conocidas por los expertos en la técnica de la ingeniería de polímeros termoplásticos. Polímeros termoplásticos plastificados (es decir, polímeros calentados hasta el punto en el que pueden fluir al molde) se forman habitualmente en una extrusora plastificante, en la que los gránulos de los polímeros se funden al tiempo que son transportados y alargados por un tornillo sinfín a través de un cilindro alargado.

Resinas termoplásticas comercialmente disponibles son extrudidas a temperaturas específicas para la resina particular. Con el fin de mantener las propiedades de la resina, la temperatura de flujo durante la extrusión debe estar dentro de un intervalo de temperaturas de fusión en masa fundida predeterminado para la resina. Las propiedades de la resina se pueden degradar cuando la resina se calienta de manera apreciable por encima de su temperatura de fusión en masa fundida.

El documento US 5.763.069 describe cintas eléctricamente conductoras y sugiere que cintas con una ligera diferencia en la velocidad de fusión en masa fundida de la composición que contiene partículas conductoras y el polímero termoplástico compensan el efecto disminuidor de la resistencia de las partículas conductoras.

El documento US 4.585.701 describe materiales compuestos de aleaciones de poli(fluoruro de vinilideno) y polímeros termoplásticos, y sugiere viscosidades de masa fundida bastante estrechas de la aleación de PVDF-acrilato y el polímero del sustrato para obtener capas regulares de espesor uniforme.

En particular, el moldeo por co-extrusión-soplado es un proceso en dos etapas puesto en práctica convencionalmente, que consiste en la formación inicial de parisones tubulares multicapa mediante la co-extrusión continua de al menos dos polímeros plastificados por al menos dos extrusoras. Habitualmente, para cada una de las capas se utiliza una extrusora separada. Estas extrusoras empujan a los polímeros plastificados hacia una hilera con un canal concéntrico para cada una de las capas. Cada uno de los canales en la hilera tiene su propia entrada, su propio cabezal del parisón y su propio orificio de salida, de modo que la pluralidad de tubos poliméricos concéntricos se combinan en la hilera, y un parisón tubular final que tiene múltiples capas poliméricas concéntricas se extrude a partir del orificio de salida final o troquel de extrusión final de la hilera de múltiples canales.

El documento US 5 840 232 describe en la Fig. 2 un ejemplo de una hilera multicapas para el moldeo por co-extrusión-soplado, para la co-extrusión de un parisón de tres capas. Se forma una primera capa tubular en un canal circular interno, después se forma más aguas abajo una segunda capa tubular en un canal circular central y se extrude a partir de su orificio de salida y, con ello, se une o alinea sobre la primera capa tubular, después, incluso más aguas abajo, se forma una tercera capa tubular en un canal circular externo y se extrude a partir de su orificio de salida y, con ello, se une como la tercera capa con o alineada sobre la capa tubular de paso que consiste en la primera y segunda capas. Finalmente, este parisón de tres capas tubulares se extrude a través del orificio de extrusión final, es decir, la abertura de la boquilla final del troquel, formada por el pasador y el cojinete. En la Fig. 2 del documento US 4 840 232 se muestra un tipo convergente de abertura de la boquilla.

En contraposición al documento 5 840 232, en que los orificios de salida de los canales concéntricos individuales están situados secuencialmente uno tras otro en la dirección del flujo con una determinada distancia entre cada uno de ellos, el documento US 2003/0077347 A1 describe una hilera multicapa para la producción de un parisón tubular de tres capas, en que los tres orificios de salida de los tres canales están espacialmente muy próximos entre sí, minimizando con ello la distancia a lo largo de la cual solamente dos de las tres capas ya están extrudidas conjuntamente, y sigue faltando una de las tres capas.

En una hilera multicapa, cada uno de los canales para cada de los flujos de resina tiene situado en su comienzo, es decir, situado en su entrada, un cabezal del parisón individual en el que se alimenta el flujo de polímero procedente de la extrusora. Los cabezales del parisón se pueden distinguir por el modo en que forman un tubo a partir un cordón fundido sólido. Se conocen tres diseños principales de cabezales de parisón: cabezales de tipo araña, cabezales de mandril y cabezales espirales.

En el cabezal de tipo araña, también denominado cabezal de alimentación central, la parte del núcleo, el denominado colador, se mantiene en posición por pequeños brazos, las arañas.

En los cabezales de mandril (o cabezales torpedo, “cabezales curvos en forma de corazón” o cabezales cardioides), la parte del núcleo maciza (torpedo) está integrada en la estructura básica del cabezal. A estos cabezales se les denomina también cabezales de alimentación lateral. El cordón fundido macizo se separa en dos mitades, desplazándose ambas a medio camino alrededor del torpedo para encontrarse en el lado opuesto. Al mismo tiempo, una determinada cantidad de masa fundida fluye hacia abajo a través de una abertura estrecha.

Los cabezales en espiral son cabezales de alimentación lateral que incorporan varias muescas en espiral. La profundidad de estos canales de flujo disminuye, de modo que cada vez fluye más material por encima de los filetes.

Los cabezales del parisón están construidos de modo que se asegure que el polímero afluente en un tubo será desviado en un flujo vertical en el canal individual y forme un tubo completamente cerrado de forma circular con una distribución del espesor de la pared circunferencial uniforme. Para mejorar esta función, en la bibliografía se conocen diversas variantes de estos tres tipos básicos. Cada una de las capas en un parisón multicapa es, por lo tanto, un tubo o capa completamente cerrado de forma circular, con lo que se asegura que también en el artículo hueco moldeado por soplado cada una de las capas esté de nuevo cerrada por completo de forma circular. Este es un requisito previo en el moldeo por soplado de artículos huecos.

Después de la extrusión, el parisón se coloca entre las dos mitades de un molde abierto. Al cerrar el molde, el parisón queda retenido entre las dos mitades del molde. Después, el parisón es soplado mediante la inyección de gas, es decir, aire, hacia el interior del parisón retenido, con ello el parisón se expande a la forma del interior del molde a medida que es presionado contra las paredes de la cavidad del molde, formando el recipiente multicapa. Una vez que el parisón ha adoptado la forma del molde del recipiente, se ha completado la etapa de moldeo por soplado, el molde se abre y el recipiente se retira del molde para un tratamiento ulterior.

La co-extrusión proporciona medios para incorporar las propiedades deseables de más de un polímero en una estructura sencilla en una sola operación de tratamiento. Sin embargo, existen ciertas limitaciones con respecto al tipo de estructuras que se pueden producir. Estas limitaciones son generalmente provocadas por fenómenos de flujo que se producen en el interior de las hileras de co-extrusión que pudieran afectar a la funcionalidad, aspecto o calidad del producto. La inestabilidad interfacial y la deficiente distribución de las capas son los problemas más serios con los que se topa en la co-extrusión. La causa o razón real de que se produzcan estos fenómenos se atribuye generalmente a los grandes esfuerzos en la interfaz de dos materiales provocados por diferencias de viscosidad.

En la práctica común se establecen condiciones de procesamiento para igualar lo más estrechamente posible las viscosidades de las masas fundidas poliméricas con el fin de minimizar la inestabilidad interfacial entre capas poliméricas adyacentes y reducir las variaciones del espesor de capa. Además de ello, las tasas de extrusión de las capas individuales se ajustan lo más estrechamente posible entre sí para asegurar capas uniformes y continuas. También, cada uno de los canales individuales en la hilera está diseñado para asegurar la formación de capas cerradas concéntricamente por completo y uniformes.
Todas estas medidas se adoptan para asegurar que cada uno de los canales individuales forme un tubo completamente cerrado de modo circular con una distribución del espesor de pared circunferencial uniforme.

Otro parámetro que necesita ser ajustado durante la co-extrusión continua es la velocidad a la que se puede crear

el parisón. El tiempo de goteo del parisón es el tiempo que transcurre para formar por completo el parisón, medido desde el instante en el que el cabezal comienza a formar el parisón. Si el tiempo de goteo es demasiado largo para parisones de recipientes ligeros multicapa grandes, hechos a partir de polímeros con una baja resistencia de fusión, el peso del parisón fundido durante la formación será mayor que la resistencia de fusión, y el parisón caerá al fondo antes de que el parisón pueda ser formado por completo.

Actualmente, existe un deseo de fabricar artículos huecos no sólo con una forma específica y una estabilidad mecánica suficiente, sino también que exhiban un aspecto visual específico. El objeto de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar artículos huecos moldeados por soplado, especialmente recipientes, p. ej. botellas, con un diseño de superficie y/o un efecto de color visual pronunciado.

El documento US 2008/0241447 A1 describe un recipiente moldeado por soplado que comprende una capa del cuerpo y una o más capas moldeadas por encima que forman un diseño de tiras longitudinales.

El documento US 2009/0233026 A1 describe un cuerpo estratificado y moldeado que comprende una capa de color con un grosor que varía continuamente en una dirección predeterminada y un grosor completo constante a lo largo de dicha dirección predeterminada.

Objeto de la invención es un artículo hueco moldeado por soplado multicapa hecho de polímeros termoplásticos de acuerdo con la reivindicación 1 y un procedimiento para la producción de un artículo hueco polimérico multicapa de acuerdo con la reivindicación 10.

Realizaciones adicionales son el objeto de las reivindicaciones dependientes.

De manera conveniente, la viscosidad de los polímeros cuando atraviesan la hilera se refiere a la viscosidad dinámica (en Pa.s) a la temperatura específica en la hilera. La tasa de extrusión (en kg/h) se refiere a la cantidad de material extrudido a través de la hilera en un período de tiempo dado mientras que la extrusora está funcionando convenientemente bajo condiciones estables, p. ej. velocidad y temperatura constantes.

Preferiblemente, la relación de viscosidad dinámica del polímero que forma una capa discontinua a la viscosidad dinámica del polímero que forma una capa continua con un grado uniforme de espesor cuando atraviesa la hilera es de 9,0 a 4,0, preferiblemente de 8,6 a 4,2, más preferiblemente de 8,0 a 4,4, especialmente de 7,7 a 4,6.
Preferiblemente, la tasa de extrusión del polímero que forma una capa continua con un grado uniforme de espesor a la tasa de extrusión del polímero que forma una capa discontinua es de 30,0 a 2,5, preferiblemente de 25,0 a 3,0, más preferiblemente de 20,0 a 4,0, especialmente de 18,9 a 4,2.

Preferiblemente, el proceso de moldeo por co-extrusión-soplado se realiza utilizando una máquina de moldeo por extrusión-soplado para formar un recipiente hueco multicapa, en donde la máquina de moldeo por soplado comprende al menos dos extrusoras separadas, en donde los al menos dos polímeros termoplásticos se funden y alimentan a una hilera, en que los polímeros termoplásticos fundidos se reúnen en forma de corrientes poliméricas separadas y se extruden a través de una rendija con una configuración similar a un círculo para formar un parisón tubular sencillo, hecho de capas concéntricamente dispuestas.

Preferiblemente, el cabezal del parisón de cada uno de los canales en la hilera de co-extrusión multicapa es un cabezal de mandril o un cabezal en espiral, más preferiblemente es un cabezal de mandril.

El parisón tubular hecho de capas concéntricamente dispuestas queda luego encerrado entre las dos mitades de un molde en el que el parisón puede ser soplado con aire para que adopte la forma del molde a medida que el plástico contacta con la cavidad del molde, formando el artículo hueco multicapa.

Para el fin de la invención, estructuras multicapa consisten en al menos dos capas consecutivas hechas de polímeros termoplásticos, a saber la capa exterior y la capa interior, opcionalmente con una o más capas centrales o intermedias adicionales y consecutivas situadas entre las capas exterior e interior.
Para el fin de la invención, capa “exterior” significa la capa más externa de una pluralidad de capas concéntricamente dispuestas que es co-extrudida simultáneamente a través de una hilera de co-extrusión multicapa: la capa exterior en la hilera será la capa exterior en el parisón tubular extrudido y, en el caso de artículos moldeados por soplado huecos multicapa, la capa exterior será la capa que forma la superficie externa de un artículo hueco.
Capa “interior” significa la capa más interna de una pluralidad de capas concéntricamente dispuestas que es co-extrudida simultáneamente a través de una hilera de co-extrusión multicapa: la capa interior en la hilera será la capa interior en el parisón tubular extrudido y, en el caso de artículos moldeados por soplado huecos multicapa, la capa

interior será la capa que forma la superficie interna de un artículo hueco moldeado por soplado.
Capa “central” o “intermedia” significa cualquier capa entre la capa exterior y la capa interior de una estructura multicapa.

Por lo tanto, tanto la capa exterior como la capa interior tienen sólo una de sus dos superficies principales directamente adheridas a otra capa de la estructura, mientras que cualquier capa central o intermedia tiene a las dos de sus superficies principales directamente adheridas a otra capa de la estructura multicapa.

Para el fin de la invención, capa A, que comprende el polímero A, es la capa exterior, capa C, que comprende el polímero C, es la capa interior; y cualquier capa B que comprende el polímero B, es la capa central de una estructura multicapa.

Cualquier capa exterior, central e interior del parisón y recipiente multicapa puede estar circunferencialmente cerrada con un espesor de la pared uniforme o no uniforme a lo largo de la dirección circunferencial o a lo largo de la dirección longitudinal (dirección de extrusión). Para el fin de la invención, espesor de capa no uniforme significa que el espesor de la capa puede variar a lo largo de la circunferencia y/o a lo largo de la dirección longitudinal del parisón y recipiente multicapa. No uniformidad significa que la capa se vuelve discontinua, es decir, el espesor circunferencial y longitudinal de la capa se vuelve cero en una o más partes del parisón o del recipiente y queda interrumpido por cualquiera de las otras capas adicionales del parisón o del recipiente.

En una realización preferida de la invención, se forma un parisón de dos capas a partir de una hilera de co-extrusión bicapa alimentada por parte de dos extrusoras separadas que transportan dos polímeros A y C termoplásticos.
En una realización, el polímero A tiene una viscosidad menor que el polímero C y se extrude a una velocidad mayor que el polímero C, dando origen a un recipiente con una capa A exterior uniforme continua y a una capa C interior no uniforme.
En otra realización, el polímero C tiene una viscosidad menor que el polímero A y se extrude a una velocidad mayor que el polímero A, dando origen a un recipiente con una capa interior C uniforme continua y una capa A exterior no uniforme.

En otra realización preferida de la invención, un parisón de tres capas se forma a partir de un cabezal de extrusión de tres capas alimentado por tres extrusoras separadas que transportan tres polímeros A, B y C termoplásticos.
En una realización, el polímero A tiene una viscosidad menor que el polímero B y el polímero C y se extrude a una velocidad mayor que los polímeros B y C, dando origen a un recipiente con una capa A exterior uniforme continua y una capa C interior no uniforme y una capa B central no uniforme.
En otra realización, el polímero B tiene una viscosidad menor que el polímero A y el polímero C y se extrude a una velocidad mayor que el polímero A y el polímero C, dando origen a un recipiente con una capa central uniforme continua y una capa C interior no uniforme y una capa A exterior no uniforme.

El parisón formado en cada una de las realizaciones arriba descritas se moldea luego por soplado para formar el artículo hueco polimérico de dos o tres capas, p. ej. un recipiente, p. ej. una botella.

En principio, la viscosidad de dichos polímeros termoplásticos se puede controlar por la naturaleza del propio polímero, por la temperatura en la hilera y por la adición de ingredientes adicionales tales como disolventes o aditivos polímeros tal como se describe más adelante bajo “sustancias F”.

La presente invención se refiere, además, a un artículo hueco moldeado por soplado multicapa hecho de polímeros termoplásticos y caracterizado por un diseño y/o un efecto visual proporcionado por espirales o mechas de color o una translucidez variable, en que al menos una capa es una capa continua con un grado uniforme de espesor, y al menos una capa es una capa discontinua con un espesor circunferencial y longitudinal variable.

Objeto de la presente invención es también un artículo hueco moldeado por soplado multicapa fabricado de acuerdo con el procedimiento de la invención tal como se describe en esta memoria.

Artículo multicapa significa un artículo de al menos dos capas, preferiblemente un artículo de dos, tres, cuatro o cinco capas.
La capa no uniforme es una capa discontinua que tiene un espesor circunferencial y longitudinal variable.

En una realización preferida de la invención, el artículo es un recipiente de dos capas que tiene una capa A exterior y una capa C interior.
En una realización del mismo, el recipiente tiene una capa A exterior uniforme continua y una capa C interior no uniforme.

En otra realización del mismo, el recipiente tiene una capa C interior uniforme continua y una capa A exterior no uniforme.

En una realización adicional de la invención, el artículo es un recipiente de tres capas que tiene una capa A exterior, una capa B central y una capa C interior.
En una realización del mismo, el recipiente tiene una capa A exterior uniforme continua y una capa C interior no uniforme y una capa B central no uniforme.
En otra realización del mismo, el recipiente tiene una capa B central uniforme continua y una capa C interior no uniforme y una capa A exterior no uniforme.

En todas las realizaciones descritas en esta memoria, la capa que tiene un espesor de pared circunferencial y longitudinal uniforme sirve como la capa constitutiva de la estructura y soportante de la estructura que proporciona la forma y resistencia física del artículo moldeado por soplado hueco. El espesor de pared de la capa uniforme es preferiblemente de 0,1 a 5 mm, más preferiblemente de 0,5 a 3 mm.
El espesor de pared de una capa no uniforme que forma el diseño y/o los efectos visuales puede ser de 0 a 5 mm, preferiblemente de 0 a 3 mm.
Ejemplos de un diseño formado por el procedimiento de la invención son zonas con protuberancias similares a gotitas, cavidades a modo de cráteres, muescas, mechas o espirales.
Se puede decir que ejemplos de efectos visuales son diseños así como mechas o espirales provocados al variar el color o variar la translucidez.
El artículo hueco moldeado por soplado, p. ej. recipiente, p. ej. botella, puede tener cualquier tamaño y forma que puedan ser producidos por un proceso de moldeo por soplado.

Los polímeros A, B y C termoplásticos pueden ser iguales o diferentes y preferiblemente se seleccionan del grupo que consiste en poliolefinas, copolímeros de poliolefinas y poliestirenos, más preferiblemente de

- polietileno (PE), preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de baja densidad de metaloceno (mLDPE) y polietileno de baja densidad lineal de metaloceno (mLLDPE),
- polipropileno (PP), preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en homopolímero de polipropileno (PPH), copolímero aleatorio de polipropileno (PP-R) y copolímeros de bloques de polipropileno (PP-bloque-COPO),
- plastómeros de poliolefina, preferiblemente polímeros de 1-octeno con etileno,
- copolímeros de PE, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno y acrilato de metilo (EMA), copolímeros de etileno y acrilato de butilo (EBA), copolímeros de etileno y acrilato de etilo (EEA) y copolímeros de cicloolefina (COC),
- poliestireno para fines generales (GPPS) y poliestireno de alto impacto (HIPS);

incluso más preferiblemente de

- polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE),
- homopolímero de polipropileno (PPH), copolímero aleatorio de polipropileno (PP-R) y copolímeros de bloques de polipropileno (PP-bloque-COPO),
- copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolimeros de etileno y acrilato de metilo (EMA),
- poliestireno para fines generales (GPPS);

de manera particular, preferiblemente de

- polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE),
- homopolímero de polipropileno (PPH) y copolímero aleatorio de polipropileno (PP-R).

Cualquier capa interior, exterior y/o central puede contener uno o más colorantes tales como pigmentos o tintes.
Métodos para incorporar colorantes en el polímero de la capa son bien conocidos por los expertos en la técnica.

Preferiblemente, al menos una capa comprende un colorante P.
Para el fin de la invención, el colorante P es cualquier pigmento o tinte que imparta un efecto colorístico tal como color, brillo, transparencia, translucidez u opacidad. Para el fin de la invención, la translucidez se define como una opacidad parcial o un estado entre transparencia completa y opacidad completa.

El colorante P puede consistir en más de un pigmento y/o tinte, preferiblemente el colorante P consiste en uno, dos, tres, cuatro o cinco pigmentos y/o tintes.
Si más de una capa contiene un colorante P, el colorante P en las capas individuales puede ser el mismo o diferente.

El colorante P se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en
colorantes naturales, preferiblemente derivados de plantas o animales,
colorantes sintéticos, siendo los colorantes sintéticos preferidos tintes y pigmentos sintéticos, orgánicos e inorgánicos,

- pigmentos orgánicos sintéticos preferidos se seleccionan del grupo de pigmentos azo, pigmentos disazo, pigmentos lago azo, pigmentos lago disazo, pigmentos policíclicos, particularmente, de preferencia, pigmentos policíclicos son pigmentos de ftalocianina, dicetopirrolopirrol, quinacridona, perileno, dioxacina, antraquinona, tioindigo o quinoftalona;
- pigmentos inorgánicos sintéticos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en negro de carbono, óxidos de metales, óxidos mixtos, silicatos, sulfatos de metales, cromatos, polvos de metales, pigmentos perlescentes, pigmentos luminicescentes, más preferiblemente negro de carbono, óxidos de titanio, pigmentos de cadmio, pigmentos de plomo, óxidos de hierro, titanatos de níquel, sulfatos de aluminio, sulfatos de bario, pigmentos basados en cobalto, pigmentos perlescentes basados en mica y óxidos de cromo.

Una realización preferida de la invención es un artículo hueco moldeado por soplado de dos capas que tiene una capa A exterior uniforme continua hecha de un polímero transparente o translúcido y que tiene una capa C interior no uniforme, no comprendiendo ninguna de las dos capas un colorante P.

Otra realización preferida de la invención es un artículo hueco moldeado por soplado de dos capas que tiene una capa A exterior uniforme continua hecha de un polímero transparente o translúcido y que tiene una capa C interior no uniforme, comprendiendo sólo la capa interior un colorante P.

Otra realización preferida de la invención es un artículo hueco moldeado por soplado de dos capas que tiene una capa A exterior uniforme continua hecha de un polímero transparente o translúcido y que tiene una capa C interior no uniforme, comprendiendo tanto la capa interior como la exterior cada una un colorante C que puede ser el mismo o diferente.

Otra realización preferida de la invención es un artículo hueco moldeado por soplado de tres capas que tiene una capa A exterior uniforme continua hecha de un polímero transparente o translucido y que tiene una capa B central no uniforme y una capa C interior no uniforme, comprendiendo sólo las capas central e interior cada una un colorante P, que puede ser el mismo o diferente. Los polímeros de las capas exterior, central e interior pueden ser los mismos o diferentes, preferiblemente los polímeros son diferentes.

Otra realización preferida de la invención es un artículo hueco moldeado por soplado de tres capas que tiene una capa B central uniforme continua hecha de un polímero transparente o translucido y que tiene una capa A exterior no uniforme y una capa C interior no uniforme, comprendiendo sólo las capas exterior e interior cada una, un colorante P, que puede ser el mismo o diferente. Los polímeros de las capas exterior, central e interior pueden ser los mismos o diferentes, preferiblemente los polímeros son diferentes.

Cualquiera de las capas del artículo hueco multicapa moldeado por soplado contiene opcionalmente una o más sustancias F adicionales, seleccionándose la sustancia F del grupo que consiste en

- cargas, preferiblemente sílice, zeolitas, silicatos, particularmente, de preferencia, silicatos de aluminio, silicato de sodio, silicatos de calcio; greda o talco; hidratos de metales; las cargas pueden ser cargas con un tamaño de nanómetros;
- componentes auxiliares, preferiblemente agentes depuradores de ácidos, auxiliares de procesamiento, agentes de acoplamiento, lubricantes, estearatos, agentes de soplado, alcoholes polihídricos, agentes nucleantes, peróxidos o antioxidantes, p. ej. estearatos, u óxidos tales como óxido de magnesio;
- antioxidantes, preferiblemente antioxidantes primarios o secundarios;
- agentes antiestáticos, preferiblemente estearatos de glicerol, monoestearatos de glicerol, alquilaminas, mezclas de ácidos grasos, aminas, aminas etoxiladas, alquilsulfonatos, ésteres de glicerol o mezclas (combinaciones) de los mismos;

absorbedores UV, agentes antideslizamiento, agentes anti-niebla, agentes anti-condensación y/o estabilizadores de la suspensión, ignifugantes, biocidas, agentes antideslizamiento y anti-bloqueo, agentes de soplado, agentes nucleantes, ceras;
y mezclas de los mismos.

En todas las realizaciones arriba descritas que contienen un colorante P y/o una sustancia F, es conveniente introducir el colorante P y/o la sustancia F en forma de una tanda patrón en el polímero de la capa respectiva antes de iniciar el proceso de moldeo por co-extrusión-soplado de la invención. La introducción de la tanda patrón en el polímero puede realizarse por cualquier proceso de mezcladura habitual tal como amasado o extrusión.

Tandas patrón (MB – siglas en inglés) son composiciones que comprenden uno o más soportes poliméricos y una o más sustancias adicionales, siendo estas sustancias adicionales uno o más aditivos y/o uno o más colorantes tales como pigmentos o tintes, en que estas sustancias adicionales están presentes en la tanda patrón en concentraciones mayores que en la aplicación final o en el artículo final, y en que el soporte o los soportes no tienen necesariamente que ser el polímero orgánico de la aplicación final o del artículo final. Concentraciones preferidas de los aditivos en una tanda patrón oscilan preferiblemente entre 0,5 y 90% en peso, más preferiblemente entre 1 y 80% en peso, estando el % basado en cada caso en el peso total de la tanda patrón. Concentraciones preferidas de los colorantes en una tanda patrón oscilan preferiblemente entre 0,5 y 80% en peso, más preferiblemente entre 1 y 60% en peso, estando el % basado en cada caso en el peso total de la tanda patrón.

Sorprendentemente, la desviación de los parámetros del proceso observados normalmente de manera estricta tales como tasa de extrusión igual o viscosidad iguales o similares, permite la producción de artículos huecos moldeados por soplado con efectos visuales y/o diseños atractivos proporcionados por espirales y mechas de color en al menos una capa de la estructura multicapa.

Métodos de ensayo:

Las propiedades del producto se determinan mediante los siguientes métodos, a menos que se indique de otro modo:

Los valores de densidad o densidad específica (g/cm^3) se dan de acuerdo con la especificación de los fabricantes y se determina de acuerdo con las normas ASTM D1505, ISO 1183 o con ASTM D792.

Los valores del caudal en masa fundida (MFR) (g/10 min a la temperatura y peso especificados) son de acuerdo con la especificación de los fabricantes y se determinan de acuerdo con la norma ASTM D1238 o con la norma ISO 1133.

Método de medición de la viscosidad (η) (Pascal.segundo; Pa.s):
Los datos de viscosidad dinámica se han medido a temperaturas que corresponden al perfil de temperaturas respectivo de las extrusoras (véase la Tabla 2 para mayor detalle) utilizando un reómetro capilar y de acuerdo con la norma ASTM D3835 estándar.

El método de medición para la tasa de extrusión (kg/h) consiste en pesar la cantidad de material extrudido en un período de tiempo dado mientras que la extrusora funciona bajo condiciones estables; el pesaje se repite 5 veces y los resultados se promedian.

Ejemplos:

% en peso se basan en el peso total de la mezcla, composición o artículo; partes son partes en peso;

LDR significa “relación de dilución” e indica la dilución de la tanda patrón en el producto acabado; se expresa en términos de % en peso de la tanda patrón basado en el peso total de la mezcla;

“ej” significa ejemplo; MB significa tanda patrón;

L/D describe la longitud relativa del husillo de la extrusora en términos de la longitud del husillo desde el borde delantero del orificio de alimentación hasta el extremo delantero del vuelo del husillo, dividido por el diámetro del husillo; la relación se expresa con su denominador reducido a 1; por ejemplo, un husillo 24/1 tiene una longitud del husillo 24 veces su diámetro.

Sustancias utilizadas:

Componente A0:
Polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de 0,919 g/cm^3 (norma ISO 1183) y un MFR de 8,0 g/10 min (norma ISO 1133; medido a 190ºC/2,16 kg).

Componente A1 o B1 o C1:
Polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de 0,924 g/cm^3 (norma ASTM D1505) y un MFR de 2,2 g/10 min (norma ASTM D1238; medido a 190ºC/2,16 kg).

Componente A2 o B2 o C2:
Polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene una densidad de 0,960 g/cm^3 (norma ISO 1183) y un MFR de 0,3 g/10 min (norma ISO 1133; medido a 190ºC/2,16 kg).

Componente A3 o B3 o C3:
Polietileno de alta densidad (HDPE) de alto brillo, que tiene una densidad de 0,957 g/cm^3 (norma ISO 1183) y un MFR de 1,1 g/10 min (norma ISO 1133; medido a 190ºC/2,16 kg).

Componente A4 o B4 o C4:
Polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene una densidad de 0,960 g/cm^3 (norma ISO 1183) y un MFR de 8,0 g/10 min (norma ISO 1133; medido a 190ºC/2,16 kg).

Componente A5 o B5 o C5:
Homopolímero de polipropileno (PPH) que tiene una densidad específica de 0,903 g/cm^3 (norma ASTM D792) y un MFR de 11 g/10 min (norma ASTM D1238; medido a 230ºC/2,16 kg).

Componente A6 o B6 o C6:
Copolímero aleatorio de polipropileno (PP-R) que tiene una densidad de 0,900 g/cm^3 (norma ISO 1183) y un MFR de 1,8 g/10 min (norma ISO 1133; medido a 230ºC/2,16 kg).

Componente A7 o B7 o C7:
Copolímero aleatorio de polipropileno (PP-R) altamente transparente que tiene una densidad de 0,905 g/cm^3 (norma ISO 1183) y un MFR de 8 g/10 min (norma ISO 1133; medido a 230ºC/2,16 kg).

Componente P1:
C.I. pigmento azul 15:3 (C.I. Nº 74160).

Componente P2:
C.I. pigmento marrón 24 (C.I. Nº 77310).

Componente P3:
C.I. pigmento rojo 101 (C.I. Nº 77491).

Tandas patrón MB1 a MB3

Los componentes se homogeneizaron juntos en una extrusora de doble husillo a una temperatura de 160 hasta 220ºC y se obtuvieron los concentrados de color MB1 a MB3; la Tabla 1 proporciona los detalles.

Tabla 1

MB	Componentes utilizados [partes]	
	colorante	soporte polimérico
MB1	P1 [38]	A0 [62]
MB2	P2 [60]	A0 [40]
MB3	P3 [60]	A0 [40]

Ej 1 a ej 22

Botellas bicapa y tricapa se prepararon en una máquina de moldeo por soplado multicapa Magic® MP IB500/ND equipada con tres extrusoras separadas 1, 2 y 3, teniendo cada una longitud relativa del husillo L/D de 24 y una hilera multicapa de co-extrusión con un diseño de bloque de alimentación y con un diámetro anular máximo de 43 mm. La extrusora 1 opera con el polímero A que forma la capa exterior, la extrusora 2 opera con el polímero B que forma una capa central opcional y la extrusora 3 opera con el polímero C que forma la capa interior del artículo hueco multicapa con los polímeros A, B o C opcionalmente mezclados, con concentrados de color MB1 a MB3, con el fin de impartir color a una o más de una capa del artículo hueco multicapa. La Tabla 2 proporciona los detalles del perfil de temperaturas de las extrusoras; la Tabla 3 proporciona los detalles del perfil de temperaturas de la hilera.

Tabla 2

Perfil de temperaturas de la extrusora	Secciones de una extrusora [ºC]					
	Zona 1 (tolva)	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6 (troquel)
1E	175	175	175	175	175	175
2E	185	185	185	185	185	185
3E	180	180	180	180	180	180
4E	220	220	220	220	220	220
5E	200	200	200	200	200	200
6E	240	240	240	240	240	240

Tabla 3

Perfil de temperaturas de la hilera	Secciones de la hilera [ºC]			
	Zona 1 (extrusora)	Zona 2	Zona 3	Zona 4
1D	180	180	185	185
2D	185	185	220	220
3D	185	185	185	185

Los polímeros A, B y C se homogeneizaron y finalmente se mezclaron con los concentrados de color MB1 a MB3 en las relaciones reseñadas en la Tabla 4. La Tabla 4 proporciona también los valores medidos de la viscosidad dinámica y la tasa de extrusión para cada una de las capas y relaciones correspondientes para un ejemplo dado. Dependiendo de los parámetros del proceso elegidos, se obtienen diversos efectos visuales y/o diseños en al menos una capa de la estructura multicapa. Efectos visuales y/o diseños de este tipo han sido clasificados de acuerdo con la siguiente escala:

(+ + +) muy pronunciados
(+ +) pronunciados
(+) ligeros

En base a la serie de ensayos realizados, es evidente que se produce el efecto de espirales y mechas bajo una diversidad de condiciones dentro de los límites de la presente invención.

En la Tabla 4, ej. 1 a ej. 22, la capa A exterior es una capa continua uniforme, y la capa C interior es una capa discontinua.

Tabla 4

Ej.	Capa exterior (perfil de la extrusora)	Capa interior (perfil de la extrusora)	Color de la capa interior (LDR)	Perfil de T hilera	Tasa de extrusión A [kg/h]	Viscosidad A [Pa.s]	Tasa de extrusión C [kg/h]	Viscosidad C [Pa.s]	Relación de viscosidad C/A	Relación de la tasa de extrusión A/C	Capas de efecto (clasificación del efecto)
Ej 1	A3(2E)	C2(2E)	MB1(2)	1D	5,87	3,241	0,611	18,249	5,631	9,61	C(+++)
Ej. 2	A3(2E)	C2(2E)	MB1(2)	1D	5,87	3,241	0,935	15,669	4,835	6,28	C(++)
Ej. 3	A3(2E)	C2(2E)	MB1(2)	1D	5,05	3,479	0,334	21,356	6,139	15,12	C(+++)
Ej. 4	A3(2E)	C2(2E)	MB1(2)	1D	4,48	3,689	0,168	25,383	6,881	26,67	C(+)
Ej. 5	A3(2E)	C2(2E)	MB1(2)	1D	4,48	3,689	0,334	21,356	5,789	13,41	C(+++)
Ej. 6	A3(2E)	C2(2E)	MB1(2)	1D	3,83	3,933	0,168	25,383	6,454	22,80	C(+)
Ej. 7	A3(2E)	C2(2E)	MB1(2)	1D	3,83	3,933	0,611	18,249	4,640	6,27	C(+++)
Ej. 8	A3(2E)	C2(2E)	MB1(2)	1D	3,83	3,933	0,748	16,803	4,272	5,12	C(++)
Ej. 9	A3(2E)	C2(2E)	MB1(2)	1D	3,17	4,221	0,168	25,383	6,014	18,87	C(+++)
Ej. 10	A3(2E)	C2(2E)	MB1(2)	1D	2,58	4,574	0,168	25,383	5,549	15,36	C(+++)

Ej.	Capa exterior (perfil de la extrusora)	Capa interior (perfil de la extrusora)	Color de la capa interior (LDR)	Perfil de T hilera	Tasa de extrusión A [kg/h]	Viscosidad A [Pa.s]	Tasa de extrusión C [kg/h]	Viscosidad C [Pa.s]	Relación de viscosidad C/A	Relación de la tasa de extrusión A/C	Capas de efecto (clasificación del efecto)
Ej 11	A7(2E)	C6(2E)	MB1(2)	3D	5,72	1,783	0,63	13,812	7,746	9,08	C(+)
Ej. 12	A7(2E)	C6(2E)	MB1(2)	3D	5,72	1,783	0,79	12,783	7,169	7,24	C(+++)
Ej. 13	A7(2E)	C6(2E)	MB1(2)	3D	5,72	1,783	1,11	10,898	6,112	5,15	C(+++)
Ej. 14	A7(2E)	C6(2E)	MB1(2)	3D	5,72	1,783	1,37	10,405	5,836	4,18	C(+++)
Ej. 15	A7(2E)	C6(2E)	MB1(2)	3D	4,81	1,887	0,79	12,783	6,774	6,09	C(+++)
Ej. 16	A7(2E)	C6(2E)	MB1(2)	3D	4,81	1,887	1,61	9,958	5,277	2,99	C(++)
Ej. 17	A7(2E)	C6(2E)	MB1(2)	3D	3,95	1,979	0,63	13,812	6,979	6,27	C(+++)
Ej. 18	A7(2E)	C6(2E)	MB1(2)	D	3,95	1,979	0,98	11,976	6,052	4,03	C(++)
Ej. 19	A7(2E)	C6(2E)	MB1(2)	3D	3,66	2,085	0,34	16,021	7,684	10,76	C(+++)
Ej. 20	A7(2E)	C6(2E)	MB1(2)	3D	3,66	2,085	0,79	12,783	6,131	4,63	C(+++)
Ej. 21	A7(2E)	C6(2E)	MB1(2)	3D	3,24	2,211	0,17	18,886	8,542	19,06	C(+)
Ej. 22	A7(2E)	C6(2E)	MB1(2)	3D	3,24	2,211	0,34	16,021	7,246	9,53	C(+++)

REIVINDICACIONES

1.- Un artículo hueco moldeado por soplado multicapa hecho de polímeros termoplásticos y caracterizado por un diseño y/o efecto visual proporcionado por espirales o mechas de color, en donde al menos una capa es una capa continua con un grado de espesor uniforme, caracterizado por que al menos una capa es una capa discontinua con espesores circunferencial y longitudinal variables.

2.- Un artículo según la reivindicación 1, en donde el artículo es un recipiente bicapa que tiene una capa A exterior, continua uniforme y una capa C interior discontinua.

3.- Un artículo según la reivindicación 1, en donde el artículo es un recipiente bicapa, que tiene una capa C interior, continua uniforme y una capa A exterior discontinua.

4.- Un artículo según la reivindicación 1, en donde el artículo es un recipiente tricapa, que tiene una capa A exterior, continua uniforme y una capa C interior discontinua y una capa B central discontinua.

5.- Un artículo según la reivindicación 1, en donde el artículo es un recipiente tricapa que tiene una capa B central, continua uniforme y una capa C interior discontinua y una capa A exterior discontinua.

6.- Un artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la capa continua uniforme tiene un espesor entre 0,1 y 5 mm.

7.- Un artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde los polímeros termoplásticos se seleccionan del grupo que consiste en poliolefinas, copolímeros de poliolefina y poliestirenos.

8.- Un artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde los polímeros termoplásticos se seleccionan del grupo que consiste en polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, polietileno de baja densidad lineal, homopolímero de polipropileno y copolímero aleatorio de polipropileno.

9.- Un artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde cualquier capa contiene uno o más colorantes.

10.- Un procedimiento para la producción de un artículo hueco polimérico multicapa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, mediante moldeo por co-extrusión-soplado en dos etapas consecutivas, en que en la primera etapa se forma un parisón tubular de al menos dos capas mediante co-extrusión de al menos dos polímeros termoplásticos diferentes a partir de una hilera de co-extrusión multicapa, y en la segunda etapa dicho parisón se moldea por soplado para formar el artículo hueco polimérico multicapa, caracterizado por que (i) el polímero que forma una capa continua con un grado uniforme de espesor tiene una viscosidad dinámica menor cuando atraviesa la hilera de co-extrusión que el polímero que forma una capa discontinua con espesores circunferencial y longitudinal variables y (ii) el polímero que forma una capa continua con un grado uniforme de espesor se extrude a una tasa de extrusión mayor que el polímero que forma una capa discontinua con espesores circunferenciales y longitudinales variables.

11.- El procedimiento según la reivindicación 10, en el que la relación de viscosidad dinámica del polímero que forma la capa discontinua a la viscosidad dinámica del polímero que forma la capa continua con un grado uniforme de espesor, cuando atraviesa la hilera, es de 9,0 a 4,0.

12.- El procedimiento según la reivindicación 11, en el que la relación de viscosidad es de 7,7 a 4,6.

13.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que la tasa de extrusión del polímero que forma la capa continua con un grado uniforme de espesor a la tasa de extrusión del polímero que forma la capa discontinua es de 30,0 a 2,5.

14.- El procedimiento según la reivindicación 13, en el que la tasa de extrusión es de 18,9 a 4,2.

15.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en el que el proceso de moldeo por co-extrusión-soplado se realiza utilizando una máquina de moldeo por extrusión-soplado para formar un artículo hueco multicapa, en donde la máquina de moldeo por soplado comprende al menos dos extrusoras separadas, en que los al menos dos polímeros termoplásticos se funden y alimentan a una hilera, en que los polímeros termoplásticos fundidos se reúnen en forma de corrientes poliméricas separadas y se extruden a través de una rendija configurada a modo de círculo para formar un parisón tubular sencillo hecho de capas concéntricamente dispuestas.