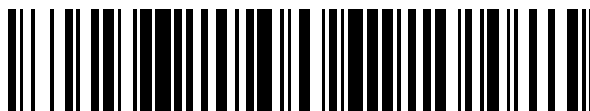


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 568**

51 Int. Cl.:

B29C 49/22 (2006.01)

B29C 49/06 (2006.01)

B65D 1/00 (2006.01)

B65D 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2014** **PCT/JP2014/061565**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014** **WO14175378**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2014** **E 14787858 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018** **EP 2990176**

54 Título: **Un proceso para la producción de un recipiente moldeado por soplado con un excelente carácter deslizante en relación con los contenidos fluidos**

30 Prioridad:

24.04.2013 JP 2013091244

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

26.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AKUTSU, YOSUKE;
IWAMOTO, SHINYA;
HORIUCHI, SHIGETOSHI y
OKAMOTO, KOTA**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 687 568 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

Un proceso para la producción de un recipiente moldeado por soplado con un excelente carácter deslizante en relación con los contenidos fluidos

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de un recipiente formado por soplado que tiene una excelente propiedad de deslizamiento en cuanto a los contenidos fluidos y, particularmente, en cuanto a los contenidos fluidos que tienen alta viscosidad.

10 **Técnica antecedente**

Los recipientes de plástico son fáciles de formar, pueden producirse de manera económica y, por lo tanto, se han usado ampliamente en una diversidad de aplicaciones. De manera específica, un recipiente de resina de olefina de la forma de una botella, cuya superficie de pared interna se forma mediante el uso de una resina de olefina, tal como polietileno de baja densidad, y que se forma mediante formación por soplado directo se ha usado deseablemente como recipiente para la contención de contenidos fluidos viscosos de tipo suspensión o de tipo pasta, tales como ketchup y similares, desde tal punto de vista que el contenido puede extraerse fácilmente por apriete.

20 Además, las botellas que contienen contenidos fluidos altamente viscosos, en muchos casos, se conservan en un estado invertido para descargar rápidamente los contenidos o para usar los contenidos hasta la última gota sin dejarlos en la botella. Por lo tanto, se desea que, cuando la botella se invierta, el contenido viscoso caiga en sentido descendente rápidamente sin adherirse o permanecer sobre la superficie de pared interna de la botella.

25 Para satisfacer tales requisitos, por ejemplo, un Documento de patente 1 propone una botella de una estructura multicapa cuya capa más interna se forma a partir de una resina de olefina que tiene un MFR (caudal de fundición) de no menos de 10 g/10 min.

30 La capa más interna de esta botella de estructura multicapa tiene una excelente humectabilidad en cuanto al contenido oleoso. Por lo tanto, si la botella se invierte o se inclina, entonces el contenido oleoso, tal como mayonesa o similares, cae en sentido descendente extendiéndose a lo largo de la superficie de la capa más interna y puede descargarse por completo sin adherirse o permanecer sobre la superficie de pared interna de la botella (sobre la superficie de la capa más interna).

35 En cuanto a las botellas que contienen contenidos no oleosos viscosos en los que las fibras vegetales se dispersan en agua como el ketchup, un Documento de patente 2 y un Documento de patente 3 desvelan botellas de resina de poliolefina que tienen una capa más interna que se mezcla con una amida alifática saturada o insaturada como agente lubricante.

40 Los Documentos de patente 1 a 3 anteriores tratan de mejorar la propiedad de deslizamiento de los recipientes de plástico en cuanto a los contenidos basados en las composiciones químicas de las composiciones de resina termoplástica que forman las superficies internas de los recipientes y logran mejoras en la propiedad de deslizamiento en cierta medida. Sin embargo, se impone una limitación en la mejora de la propiedad de deslizamiento debido a la limitación en los tipos de resinas termoplásticas que se usan y en los aditivos y todavía no se ha logrado una mejora notable.

45 Por otro lado, un Documento de patente 4 propone un material de envasado que comprende una composición que contiene un aditivo que tiene un HLB de no más de 5,0 en una cantidad en un intervalo de 0,3 a 3 partes en peso por 100 partes en peso de la resina de poliolefina.

50 El material de envasado del Documento de patente 4 permite que los contenidos emulsionados, tales como cremas de chocolate, cremas de natillas y similares, se separen de manera excelente a partir del mismo. Es decir, el material de envasado permite que los contenidos emulsionados se adhieran al mismo poco y hace posible que se disminuya tal inconveniente de que el contenido se adhiere en grandes cantidades a, por ejemplo, la superficie interna del elemento de tapa.

55 Sin embargo, de acuerdo con el estudio de los presentes inventores, los recipientes preparados a partir de la composición anterior todavía no son capaces de presentar una propiedad de deslizamiento mejorada en cuanto a los contenidos fluidos, tales como salsa y similares.

60 Además, los presentes inventores han propuesto previamente un recipiente cuya superficie interna o la superficie que se pone en contacto con el contenido es una superficie permeable a los líquidos y que retiene un líquido en la superficie permeable a los líquidos (solicitud de patente japonesa n.º 2012-199236) y un recipiente cuya superficie interna se forma mediante el uso de una composición de resina que contiene una resina para su formación y un líquido (líquido inmiscible con el contenido (solicitud de patente japonesa n.º 2013-23468)). Estos recipientes forman una capa líquida en una parte que se pone en contacto con el contenido y presentan una propiedad de deslizamiento muy mejorada en cuanto a los contenidos fluidos, tales como ketchup, salsa, mayonesa y similares.

Sin embargo, estos recipientes siguen acompañados de un problema de dificultad en la formación, de manera delgada y uniforme, de la capa líquida en cuanto a la mejora de la propiedad de deslizamiento del contenido y un problema de necesidad de mezclar el líquido en grandes cantidades con la resina que forma la superficie interna. Por lo tanto, se necesitan mejoras adicionales. Es decir, de acuerdo con la solicitud de patente japonesa n.º 2012-199236, después de haberse formado el recipiente, el líquido se aplica por medios, tales como la pulverización, sobre la parte que se pone en contacto con el contenido. Por lo tanto, la capa líquida tiende a formarse demasiado espesa y, por lo tanto, el líquido tiende a migrar al contenido. De acuerdo con la solicitud de patente japonesa n.º 2013-23468, por otro lado, el recipiente se forma mediante el mezclado del líquido con la resina para su formación. En este caso, la capa líquida se forma sobre la superficie interna del recipiente a medida que esta se extrae por purgado de la resina mezclada que forma la capa interna. Por lo tanto, el líquido que no se ha extraído por purgado a menudo permanece en la capa de resina que forma la capa interna, dando como resultado un desperdicio del líquido.

El Documento de patente 5 describe un recipiente basado en poliolefina en el que se forma una capa de resina de olefina que contiene un etilen-bis (amida de ácido graso) sobre la superficie interna y que se purga sobre la superficie interna del recipiente en una cantidad de 12,5 a 200 mg/m².

El Documento de patente 6 describe un recipiente recubierto con un compuesto de silicona en la pared interior de un recipiente cilíndrico preparado a partir de resina sintética.

El Documento de patente 7 describe un aparato y un método para la formación, de manera simultánea, y el llenado de un recipiente de plástico que implica la formación por soplado.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente:

Documento de patente 1: JP-A-2007-284066
Documento de patente 2: JP-A-2008-222291
Documento de patente 3: JP-A-2009-214914
Documento de patente 4: JP-A-6-345903
Documento de patente 5: WO 2012/137755
Documento de patente 6: JP-H08-113244
Documento de patente 7: WO 2007/120807

Se desvelan procesos adicionales de recipientes de formación por soplado con propiedades de deslizamiento sobre el interior en los documentos EP2123571, WO2012137755 y JPH08113244.

El documento WO2007120807 desvela un proceso para la producción de un recipiente formado por soplado mediante el soplado de un líquido para la formación por soplado de una preforma de recipiente formada mediante la extrusión o inyección de una resina en estado fundido para formar la preforma de recipiente hasta dar la forma de un recipiente, en el que el fluido para la formación por soplado se sopla en una condición en la que un líquido está presente en el espacio en dicha preforma.

Descripción de la invención

Problemas que la invención ha de resolver:

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un recipiente que tenga una capa líquida que se forme, de manera delgada y uniforme, sobre la superficie interna del mismo, presentando la capa líquida una propiedad de deslizamiento para los contenidos fluidos.

Medios para resolver los problemas:

Los presentes inventores han llevado a cabo experimentos y estudios de manera exhaustiva sobre los medios para la formación de una capa de un líquido sobre las superficies internas de los recipientes, han descubierto el hecho de que la capa del líquido puede formarse, de manera delgada y uniforme, sobre todas las superficies internas de los recipientes si los recipientes se forman por soplado mediante la alimentación de un fluido para la formación por soplado en una condición en la que el líquido está presente y, de este modo, han completado la presente invención.

Es decir, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de un recipiente formado por soplado que tiene una capa líquida formada en una cantidad de no más de 10 g/m² sobre toda la superficie interna de la parte estirada del mismo, en el que dicha capa líquida se forma a partir de un líquido que tiene un punto de ebullición superior a una temperatura de soplado y en el que un ángulo de contacto θ^* de dicho líquido es de no más de 40 grados sobre la resina que forma la capa más interna; en el que dicho proceso comprende soplar un fluido para la formación por soplado de una preforma de recipiente formada mediante la

extrusión o la inyección de una resina en estado fundido para formar la preforma de recipiente hasta dar la forma de un recipiente, en el que el fluido para la formación por soplado se sopla en una condición en la que dicho líquido está presente en el espacio en dicha preforma.

5 En el proceso de la presente invención, se desea que:

- (1) el líquido se alimenta al espacio en dicha preforma junto con el fluido para la formación por soplado;
- (2) el fluido para la formación por soplado se sopla en un estado en el que la superficie interna de la preforma de recipiente se ha recubierto con dicho líquido;
- 10 (3) el líquido que forma dicha capa líquida tenga una viscosidad de 1 a 1000 mPa s (23 °C);
- (4) la capa líquida se forme de tal manera que la relación de cobertura F representada mediante la siguiente Fórmula (1),

$$F = (\cos \theta - \cos \theta_B) / (\cos \theta_A - \cos \theta_B) \quad (1)$$

15 en la que θ es un ángulo de contacto del agua sobre la superficie interna del recipiente,
 θ_A es un ángulo de contacto del agua sobre la capa líquida y
 θ_B es un ángulo de contacto del agua sobre la superficie del recipiente que no forma ninguna capa líquida,

- 20 sea de no menos de 0,35 sobre toda la superficie interna de la parte formada por soplado;
- (5) el recipiente formado por soplado se forme como una estructura unitaria con su parte de boca cerrada y la capa líquida se forme sobre la superficie interna del mismo; y
- (6) la capa líquida se forme de tal manera que la relación de cobertura F representada mediante la siguiente Fórmula (1),

$$F = (\cos \theta - \cos \theta_B) / (\cos \theta_A - \cos \theta_B)$$

25 en la que θ es un ángulo de contacto del agua sobre la superficie interna del recipiente,
 θ_A es un ángulo de contacto del agua sobre la capa líquida y
 θ_B es un ángulo de contacto del agua sobre la superficie del recipiente que no forma ninguna capa líquida,

30 sea de no menos de 0,35 sobre toda la superficie interna de la parte formada por soplado, estando dicho recipiente formado por soplado formado como una estructura unitaria con su parte de boca cerrada y estando dicha capa líquida formada sobre la superficie interna del mismo.

35 Efectos de la invención:

El recipiente formado por soplado tiene una capa líquida delgada formada sobre la superficie interna del mismo que tiene un espesor o en una cantidad de no más de 10 g/m² (de manera específica, de 0,1 a 10 g/m²). Por lo tanto, tras
40 la selección de un líquido (de aquí en adelante en el presente documento a menudo denominado líquido lubricante) que es inmiscible con el contenido en el recipiente, incluso un contenido altamente viscoso, tal como salsa o mayonesa, puede descargarse rápidamente sin adherirse o permanecer sobre la superficie interna del recipiente. Es decir, en la descarga del contenido mediante la inversión o inclinación del recipiente, el contenido cae en sentido descendente al tiempo que se pone en contacto con la superficie de la capa del líquido inmiscible. En concreto, el
45 contenido cae en sentido descendente en cortos períodos de tiempo y se extrae de manera eficaz del recipiente disminuyendo la probabilidad de que el contenido se adhiera y permanezca sobre la superficie interna del recipiente.

Además, en la invención, la capa líquida tiene un espesor muy pequeño, evita de manera eficaz tal inconveniente de que se mezcle con el contenido cargado en el recipiente para deteriorar la calidad (por ejemplo, el sabor) del
50 contenido, no se raspa con el contenido y mantiene de manera estable una propiedad lubricante en cuanto al contenido durante períodos prolongados de tiempo.

Asimismo, la capa líquida se forma de manera uniforme sobre la superficie interna del recipiente formado por soplado o, de manera concreta, sobre toda la parte que se estira mediante formación por soplado. Por consiguiente,
55 la capa líquida presenta una propiedad lubricante en cuanto al contenido de manera homogénea sin dispersión y disminuye de manera eficaz tal inconveniente de que el contenido se adhiera y permanezca en parte del recipiente.

El recipiente formado por soplado que tiene la capa líquida sobre la superficie interna del mismo se produce mediante el soplado de un fluido para la formación por soplado de una preforma de recipiente en una condición en la
60 que un líquido está presente en el espacio en la preforma. Tras la formación del recipiente mediante el soplado del fluido para la formación por soplado en la condición en la que está presente el líquido, el líquido se estira cuando la pared de recipiente se somete al estiramiento al tiempo que se empuja sobre la superficie interna del recipiente debido a la presión de soplado. Como resultado, resulta posible la formación de manera uniforme de una capa delgada de un espesor pequeño sobre la superficie interna del recipiente y, de manera específica, sobre la parte que
65 se estira mediante la formación por soplado. Si, por ejemplo, la capa líquida se forma mediante la pulverización del

líquido o mediante la inmersión del recipiente en el líquido después de haberse formado el recipiente, el espesor de la capa líquida se somete a un aumento demasiado grande. De acuerdo con la presente invención, por otro lado, el líquido se estira junto con la pared de recipiente al tiempo que se empuja sobre la pared de recipiente y la capa líquida se forma de manera delgada y uniforme.

5

Breve descripción de los dibujos

[Fig. 1]: Una vista en sección parcial que muestra el estado de la superficie interna de un recipiente formado por soplado producido de acuerdo con la presente invención.

10 [Fig. 2]: Una vista que muestra el aspecto de una botella vacía que se forma directamente por soplado representando la realización más preferida del recipiente formado por soplado.

Mejores modos de llevar a cabo la invención

15 <Producción de recipientes formados por soplado>

El recipiente formado por soplado se produce de manera básica mediante la extrusión (formación por extrusión) o la inyección (formación por inyección) de una resina en estado fundido (masa fundida de una resina de formación) para formar una preforma de recipiente de la misma manera que en un proceso convencional y, posteriormente, mediante la alimentación de un fluido para la formación por soplado de la preforma mantenida a una temperatura de formación por soplado predeterminada para formar el recipiente. En este caso, en la presente invención, el fluido para la formación por soplado se alimenta en un estado en el que el líquido para la formación de una capa líquida predeterminada está presente en el espacio en la preforma.

20

25 La forma de la preforma varía en función de la forma del recipiente que se debe obtener. En el caso de, por ejemplo, un recipiente formado por soplado biaxialmente estirado, la preforma adopta la forma de un tubo de ensayo e incluye, en una parte superior de la misma, una parte no estirada (parte que forma una rosca para la fijación de un tapón y un anillo de soporte) que se convierte en la parte de boca del recipiente. La preforma de tal forma se obtiene, normalmente, mediante la formación por inyección.

30

En cuanto a la obtención de un recipiente formado directamente por soplado, por otro lado, la preforma tiene la forma de una tubería. En cuanto a la obtención del recipiente de la forma de, por ejemplo, una botella, la preforma se cierra al pellizcarse en una parte que se convierte en la parte inferior del recipiente. La preforma de esta forma se obtiene mediante la formación por extrusión.

35

En el caso de una preforma para la formación del recipiente formado por soplado para la contención, de manera específica, de alimentos, la preforma se forma como una estructura unitaria que se cierra en una parte superior de la parte no estirada que se convierte en la parte de boca de tal manera que esta se puede mantener esterilizada hasta que se llena con el contenido. Esto se debe a que el recipiente formado directamente por soplado para la contención de alimentos es rico en flexibilidad, se somete fácilmente a la deformación y el interior del mismo no puede esterilizarse fácilmente.

40

Además, la parte cerrada en el extremo superior de la preforma se forma mediante el cierre de una masa fundida de resina de tipo tubería extrudida de manera simultánea con el pellizcado de la parte inferior mediante el uso de un molde de sujeción a través del que se extiende una tubería delgada (jeringa) para alimentar el fluido para la formación por soplado. Por lo tanto, un orificio debido a la tubería delgada permanece formado en la parte cerrada incluso después de haberse formado el recipiente.

45

Además, sin quedar limitados a la estructura monocapa, la preforma puede tener una estructura multicapa formada mediante el uso de resinas termoplásticas que pueden formarse por soplado, de forma natural. La preforma de la estructura multicapa se forma mediante coinyección o coextrusión basándose en un método conocido *per se*.

50

La preforma de recipiente que tiene la forma anterior se forma por soplado mediante su colocación en un molde de metal de soplado calentado a una temperatura de formación por soplado (de manera concreta, a una temperatura no inferior a la de transición vítrea (T_g) de la resina para la formación) y la inserción en la preforma de una tubería para la alimentación de un fluido para la formación por soplado hasta dar la preforma. En concreto, debido a la presión de soplado del fluido para la formación por soplado, la preforma (de manera específica, la parte excepto la parte de boca) se somete al inflado, se enfría mediante el molde de metal de soplado y se conforma hasta dar un recipiente. El recipiente que se conforma tiene, sobre su superficie externa, una línea de separación, ya que se conforma mediante el uso del molde de metal.

55

60

La preforma puede calentarse a la temperatura de formación por soplado de una manera cualquiera, ya sea mediante calentamiento de nuevo de la preforma que se enfría una vez después de haberse formado o calentamiento de nuevo de la preforma que se encuentra en un estado de calentamiento justo después de haberse formado. En la formación por soplado directo habitual, en general, la preforma con forma de tubería que se encuentra en un estado fundido después de haberse extrudido, se somete a la formación por soplado en una zona

65

de temperatura de soplado.

En la presente invención, el fluido para la formación por soplado se sopla en un estado en el que un líquido predeterminado está presente en la preforma. El líquido puede alimentarse mediante cualquier medio siempre que el líquido esté presente en el espacio en la preforma cuando el fluido para la formación por soplado se sopla en la misma. Normalmente, se emplea preferentemente un método de alimentación del líquido en la forma de bruma junto con el fluido para la formación por soplado a través de la tubería para la alimentación del fluido para la formación por soplado o un método de alimentación del líquido a la superficie interna mediante su extrusión junto con la resina que constituye el recipiente.

Mediante el soplado del fluido para la formación por soplado, tal como se ha descrito anteriormente, el líquido alimentado a la preforma se extiende ahora junto con la preforma al tiempo que se empuja sobre la superficie interna de la preforma debido a la presión de soplado. La presión de soplado se encuentra, normalmente, en un intervalo de 0,2 a 5 MPa.

Una capa del líquido se forma de manera delgada y uniforme sobre toda la superficie interna (parte estirada) del recipiente que se forma por soplado.

El recipiente que se forma por soplado se extrae del molde de metal de soplado. A continuación, el recipiente vacío se llena con un contenido, se cierra la parte de boca con un tapón y se lanza al mercado.

<Recipientes formados por soplado>

El recipiente que se forma por soplado, tal como se ha descrito anteriormente, tiene, tal como se muestra en la Figura 1, una capa del líquido formada de manera uniforme sobre toda la superficie interna (de manera específica, la parte de soplado) de la pared 1 de recipiente.

La Figura 2 muestra, por ejemplo, un recipiente vacío para alimentos que se forma directamente por soplado y al que se aplica de la manera más deseable la presente invención. El recipiente vacío designado de manera general en 10 tiene una parte de boca 13 roscada en la parte superior del mismo y una capa 3 del líquido formada sobre la superficie interna de la parte de soplado (es decir, la parte estirada que incluye la parte de cuerpo y la parte inferior formada para cerrar la parte de cuerpo) continua a la parte de boca 13.

En la parte superior de la parte de boca 13, además, se forma una parte de cierre 17 para cerrarla. Un orificio 17a pequeño se forma en la parte de cierre 17 para la inserción de una tubería que es para la alimentación del fluido para la formación por soplado. El orificio 17a pequeño se comunica con el interior del recipiente 10 vacío.

El recipiente vacío se suministra al usuario cuando se corta la parte de cierre 17 y se llena con el contenido en este estado. A continuación, un tapón se fija a la parte de boca para sellar herméticamente el recipiente que después se lanza al mercado.

El recipiente 10 vacío se forma de una manera tal como se ha descrito anteriormente, antes de llenarse con el contenido. Esto se debe a que, tal como se ha descrito anteriormente, resulta difícil la esterilización del interior del recipiente 10; es decir, es para el mantenimiento del estado esterilizado y para la prevención de la infiltración de materia extraña. Además, el uso del aire aséptico para la formación por soplado evita que entren diversos gérmenes del aire en la botella. Asimismo, el líquido que se pone en contacto con la preforma calentada contribuye al logro de la esterilización por calor.

En el recipiente, tal como se ha descrito anteriormente, el líquido se hace presente en la preforma en el momento de la formación por soplado. Por lo tanto, la capa 3 líquida puede formarse incluso en el recipiente vacío con su parte superior cerrada. Por ejemplo, si el líquido se alimenta mediante pulverización o inmersión, no está permitida la formación de la capa 3 líquida en el recipiente 10 vacío.

El contenido que debe contenerse en el recipiente es, preferentemente, una sustancia fluida que no mantiene su forma pero que muestra fluidez para utilizar la propiedad de deslizamiento de la capa 3 líquida en el mayor grado. Los ejemplos preferidos son sustancias fluidas de tipo pasta o suspensión viscosas (por ejemplo, aquellas que tienen una viscosidad de no menos de 100 mPa s a 25 °C) o, de manera concreta, ketchup, pasta acuosa, cera de abeja, salsas, mayonesa, líquido cosmético, tal como emulsión, detergente líquido, champú, enjuague, acondicionador y similares. En concreto, disponiendo del recipiente, la capa 3 líquida presenta una buena propiedad de deslizamiento. Por lo tanto, incluso las sustancias fluidas viscosas anteriores pueden descargarse rápidamente sin adherirse o permanecer en la superficie interna del recipiente mediante la inclinación o la inversión del recipiente. De manera específica, disponiendo del recipiente formado directamente por soplado mencionado anteriormente para alimentos, el contenido puede descargarse tras el apriete de la parte de cuerpo. En concreto, el ketchup y la mayonesa pueden contenerse en el mismo.

Como líquido para la formación de la capa 3 líquida, por otro lado, se usa un líquido (líquido lubricante) que no es

miscible con el contenido. El líquido lubricante, si este es miscible con el contenido, se mezcla con el contenido, se escapa alejándose de la superficie interna del recipiente y la capa 3 líquida desaparece.

En este caso, el líquido inmiscible con el contenido es el que no es miscible con el contenido. En términos generales, se usa un líquido oleófilo para el contenido acuoso y se usa agua o un líquido hidrófilo para el contenido oleoso. Normalmente, se puede usar, como líquido lubricante, un líquido que mantenga una relación de cobertura sobre el intervalo mencionado anteriormente (0,35 o más) en el momento en el que el recipiente se llena con el contenido. De manera específica, cuanto más diferente es la tensión superficial respecto a la superficie interna del recipiente (tensión interfacial del líquido lubricante respecto a la superficie interna del recipiente) de la tensión superficial respecto al contenido (tensión interfacial del líquido lubricante respecto al contenido), mayor es el efecto de lubricación y para lo que es adecuada la presente invención.

Además, se desea que el líquido lubricante adopte un espesor pequeño sobre la pared interna del recipiente. Mediante el uso de una longitud capilar k^{-1} del líquido lubricante y el ángulo de contacto θ^* del líquido lubricante sobre la resina que forma la superficie interna del recipiente, el valor crítico del espesor E del líquido lubricante puede expresarse mediante la siguiente Fórmula (2),

$$E = 2 \kappa^{-1} \sin (\theta^*/2) \quad (2)$$

En la presente invención, se desea el uso de un líquido lubricante que permita disminuir el espesor E y, por lo tanto, el uso de un líquido lubricante que tenga una longitud capilar pequeña y un ángulo de contacto θ^* pequeño sobre la resina que forma la superficie interna del recipiente. De manera específica, el líquido lubricante tiene un ángulo de contacto θ^* de 0 a 40 grados y, preferentemente, de 0 a 20 grados sobre la resina que forma la superficie interna del recipiente.

En la invención, además, la temperatura de formación durante la formación por soplado es, en general, superior a la temperatura ambiente y se deja que se forme una capa delgada de líquido que abarque viscosidades sobre un intervalo más amplio que el obtenido mediante el método de recubrimiento por pulverización o un método similar. Una proporción mayoritaria del líquido presenta una viscosidad que disminuye con un aumento de la temperatura y se extiende más fácilmente durante la formación por soplado, lo que permite que la capa líquida se forme fácilmente. Se desea que el líquido usado en la presente invención tenga una viscosidad (a 23 °C) de 1 mPa s a 1000 mPa s y, de manera específica, de 10 mPa s a 500 mPa s.

Incluso mediante el método de recubrimiento por pulverización, la viscosidad del líquido puede disminuirse de manera similar mediante el aumento de la temperatura del líquido. Si el recipiente sobre el que debe formarse la capa líquida se prepara a partir de una resina, sin embargo, el soplado del líquido de una temperatura alta puede provocar que la resina se deforme térmicamente. Por lo tanto, se impone una limitación en la temperatura que puede seleccionarse y, por lo tanto, el líquido que se usa presenta únicamente viscosidades limitadas. Además, si se intenta la disminución del espesor de la capa líquida formada sobre la superficie interna del recipiente mediante el método de recubrimiento por pulverización, entonces el líquido a soplar debe atomizarse finamente. Sin embargo, no resulta fácil atomizar finamente el líquido, a menos que este tenga una viscosidad baja, y resulta difícil formar una capa líquida delgada, tal como se ha sabido bien.

Desde el punto de vista anterior, además, la presente invención es muy eficaz en la formación de una capa líquida delgada sobre la superficie interna del recipiente formado por soplado.

El líquido lubricante es el que está presente en la forma de un líquido a la temperatura de soplado (es decir, tiene un punto de ebullición superior a la temperatura de soplado). Si el punto de ebullición es inferior a la temperatura de soplado, el líquido lubricante se volatiliza durante la formación por soplado. Aunque se haya convertido de nuevo en líquido después de haberse disminuido la temperatura hasta temperatura ambiente, la capa 3 líquida adopta un espesor irregular y, en función de los casos, se desarrollan puntos en los que no se forma ninguna capa 3 líquida en absoluto.

Desde el punto de vista anterior, por lo tanto, se desea la selección del líquido lubricante en función del tipo del contenido retenido en el recipiente. Como líquido lubricante que puede usarse lo más favorablemente para los contenidos que contienen agua (por ejemplo, ketchup), se pueden ejemplificar el aceite de silicona, el éster de ácido graso de glicerina, la parafina fluida y la grasa y el aceite comestibles. Los ejemplos específicamente preferidos son los ésteres de ácidos grasos de glicerina, tal como los representados mediante el triglicérido de ácido graso de cadena intermedia, el trioleato de glicerina y el diacetomonooleato de glicerina, así como la parafina fluida y la grasa y el aceite comestibles. Estas sustancias se volatilizan poco y se han aprobado como aditivos alimenticios, además, ofrecen tales ventajas de que son inodoras y no afectan al sabor del contenido.

En cuanto a los contenidos oleosos, pueden usarse agua o un líquido ionizado altamente hidrófilo siempre que su punto de ebullición se encuentre dentro del intervalo mencionado anteriormente.

En cuanto a las sustancias fluidas de tipo emulsión, se pueden usar preferentemente el aceite de silicona, el éster de ácido graso de glicerina, la parafina fluida o la grasa y el aceite comestibles.

En la invención, la capa 3 líquida formada mediante el uso del líquido lubricante mencionado anteriormente es una capa delgada de una cantidad de no más de 10 g/m^2 y, preferentemente, de no más de 8 g/m^2 . Tal como ya se ha descrito, la capa líquida se forma de manera uniforme sobre toda la superficie interna del recipiente formado por soplado. Es decir, en la invención, se prepara el líquido anterior (líquido lubricante) presente en la preforma en el momento de la formación por soplado y, por lo tanto, se deja que se forme de manera uniforme la capa 3 líquida delgada sobre toda la superficie interna del recipiente que se forma por soplado. En concreto, aunque la capa 3 líquida se forme en un espesor mayor que el intervalo anterior, su propiedad lubricante en cuanto al contenido no se mejora tanto. En cambio, si está presente en cantidades en exceso, entonces el líquido lubricante se escapa y se mezcla como grumos de líquido en el contenido. La presente invención, por otro lado, elimina de manera eficaz tal inconveniente.

La cantidad de la capa 3 líquida es, preferentemente, de no menos de $0,1 \text{ g/m}^2$, de manera específica, no menos de $0,3 \text{ g/m}^2$ y, lo más deseable, de no menos de $0,5 \text{ g/m}^2$. Esto se debe a que si el espesor es demasiado pequeño, el espesor se vuelve irregular y pueden desarrollarse partes en las que no hay ninguna capa 3 líquida en absoluto.

El espesor de la capa 3 líquida puede ajustarse mediante la determinación de la cantidad del líquido lubricante alimentado durante la formación por soplado para que se encuentre dentro de un intervalo adecuado en función del tamaño del área de la superficie interna del recipiente formado por soplado. El líquido lubricante de la cantidad anterior se empuja y se extiende sobre toda la superficie interna del recipiente formado por soplado para formar de este modo la capa 3 líquida.

Además, el espesor de la capa 3 líquida del recipiente formado por soplado puede calcularse como el peso por área unitaria mediante la extracción del líquido lubricante que forma la capa 3 líquida del recipiente mediante el uso de un disolvente miscible con el líquido lubricante y mediante la medición del peso del mismo.

En la invención, además, la capa 3 líquida delgada se forma de tal manera sobre toda la superficie interna del recipiente que la relación de cobertura F representada mediante la siguiente Fórmula (1),

$$F = (\cos \theta - \cos \theta_B) / (\cos \theta_A - \cos \theta_B) \quad (1)$$

en la que θ es un ángulo de contacto del agua sobre la superficie interna del recipiente,

θ_A es un ángulo de contacto del agua sobre la capa líquida y

θ_B es un ángulo de contacto del agua sobre la superficie del recipiente que no forma ninguna capa líquida,

sea de no menos de 0,35 sobre toda la superficie interna del recipiente. Por ejemplo, si la parte de cuerpo del recipiente vacío que no contiene ningún contenido se corta en cualquiera de 10 lugares, cada uno en un tamaño de $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$, y si las partes cortadas de este modo se miden para determinar sus relaciones de cobertura F, entonces cada parte cortada tiene una relación de cobertura F de no menos de 0,35. Por lo tanto, se sabe que la capa 3 líquida delgada se ha formado de manera uniforme para cubrir toda la superficie interna del recipiente.

En la presente invención, el recipiente puede formarse mediante el uso de diversos materiales termoplásticos, tales como poliésteres, representados por tereftalato de polietileno, y resinas de olefina, siempre que estos puedan formarse hasta dar los recipientes. Asimismo, el recipiente puede no tener únicamente la estructura monocapa, sino también una estructura multicapa.

El recipiente puede, además, adoptar la forma de botella, taza o bolsa. La bolsa es un recipiente preparado mediante el uso de al menos uno o más fragmentos de película y mediante el termosellado de los bordes periféricos de la película. La película para la formación de bolsas se obtiene mediante un método de inflado mediante la extrusión de la resina a través de un troquel de tipo disco o mediante un método de troquel con forma de T mediante la extrusión de la resina a través de un troquel con forma de T. La película que se obtiene puede o no haberse estirado.

De manera específica, si la presente invención se aplica a la formación directamente por soplado del recipiente, puede usarse una resina de olefina conocida o una resina de poliéster como resina para la formación.

Como resina de olefina, por ejemplo, puede usarse polietileno de baja densidad lineal, polietileno de baja densidad de cadena lineal, polietileno de intermedia o alta densidad, polipropileno, poli 1-buteno o poli 4-metil-1-penteno. Además, puede usarse un copolímero aleatorio o en bloques de α -olefinas, tal como etileno, propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno, de forma natural. O bien, puede usarse un copolímero de etileno y acetato de vinilo, un copolímero de etileno y éster de ácido (met) acrílico, un copolímero de etileno y ácido (met) acrílico y una denominada resina de ionómero del ácido (met) acrílico y que se reticula con iones de metal. Además, puede usarse un copolímero de olefina cíclica desvelado en el Documento de patente 1 mencionado anteriormente (JP-A-2007-284066).

Como resina de poliéster, por otro lado, se pueden ejemplificar el tereftalato de polietileno, el tereftalato de polietileno modificado con glicol, el ácido poliláctico y el succinato de polibutileno.

Aunque no hay ninguna limitación particular en la estructura multicapa, en el caso del recipiente formado directamente por soplado, por ejemplo, resulta necesario que todo el espesor de la pared de recipiente se ajuste de tal manera que se garantice que el recipiente pueda apretarse.

En el caso de botellas para la contención de champús y acondicionadores, por ejemplo, puede emplearse la estructura bicapa; es decir, la capa más interna se forma mediante el uso de la resina de olefina y la capa sobre el lado externo de la misma se forma mediante el uso del polietileno de alta densidad.

Como capa intermedia en la estructura multicapa, en general, se forma una capa de barrera de gas mediante el uso de una resina de barrera de gas, tal como copolímero de etileno-alcohol vinílico (producto saponificado de un copolímero de etileno-acetato de vinilo), o poliamida aromática y, lo más deseable, mediante el uso del copolímero de etileno-alcohol vinílico. Es decir, mediante el uso de la resina de barrera de gas para la formación de la capa intermedia, se le confiere a la capa intermedia una propiedad de barrera de oxígeno. De manera específica, el copolímero de etileno-alcohol vinílico presenta una propiedad de barrera de oxígeno excelente y, por lo tanto, hace que sea posible impedir que el contenido se deteriore por el oxígeno que ha permeado a su través y, al mismo tiempo, conservar de manera excelente el contenido.

De manera deseable, la capa intermedia de barrera de gas tiene un espesor en el intervalo de, normalmente, 1 a 50 μm y, de manera específica, 9 a 40 μm .

Además, si se usa la resina de barrera de gas como capa intermedia, se desea que la capa intermedia se proporcione a través de capas de resina adhesiva para aumentar la adhesión a las capas interna y externa y para evitar la deslaminación. La capa intermedia puede, de este modo, adherirse de manera firme y fijarse a las capas interna y externa. La resina adhesiva para la formación de capas adhesivas se ha conocido *per se*. Por ejemplo, se puede usar, como resina adhesiva, una resina que contenga el grupo carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$) en la cadena principal o cadena lateral del mismo en una cantidad de 1 a 100 meq/100 g de la resina y, de manera específica, de 10 a 100 meq/100 g de la resina. De manera concreta, se puede usar una resina de olefina modificada por injerto con un ácido carboxílico, tal como ácido maleico, ácido itacónico o ácido fumárico o un anhídrido de los mismos, o modificada por injerto con amida o éster; un copolímero de etileno-ácido acrílico; un copolímero de olefina iónicamente reticulado; o un copolímero de etileno-acetato de vinilo. La capa de resina adhesiva tiene un espesor para el alcance de un grado adecuado de fuerza de adherencia, que es normalmente, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 μm y, preferentemente, de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 μm .

En el recipiente anterior de la estructura multicapa, también se puede permitir la formación de una capa de resina de remolido obtenida mediante el mezclado de la resina de restos que se genera cuando el recipiente se forma en la resina virgen que forma la capa más externa. En este caso, desde el punto de vista de la reutilización de los recursos, pero manteniendo la capacidad de formación, se usa la resina de restos, de manera deseable, en una cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 partes en peso por 100 partes en peso de la resina virgen que forma la capa más externa. El espesor de la capa que está contigua a la capa más externa puede variar en función del tamaño del recipiente de envasado o del tipo del contenido. El espesor, sin embargo, debe ser tal que el espesor total de la pared de recipiente no sea innecesariamente grande, permitiendo aún que la resina de restos se utilice de manera eficaz, y normalmente se ajusta para que sea de aproximadamente 20 a aproximadamente 400 μm .

Ejemplos

A continuación, se describirá la invención por medio de Ejemplos.

En lo siguiente, se describen una diversidad de propiedades, métodos de propiedades de medición y resinas usadas para la formación de los recipientes (botellas) en los Ejemplos descritos más adelante.

1. Medición de la relación de cobertura con el líquido.

Se cortaron piezas de ensayo, cada una de las cuales medía 20 mm x 20 mm, a partir de diez puntos determinados de las partes de cuerpo de las botellas que tenían una capacidad de 500 g formadas mediante los métodos descritos más adelante. Mediante el uso de un sistema de análisis de interfaz de sólido-líquido, DropMaster 700 (fabricado por Kyowa Kaimen Kagaku Co.) en una condición de 23 °C y el 50 % de HR, las piezas de ensayo se fijaron de tal manera que las capas internas de las mismas estaban orientadas hacia arriba. El agua pura de 3 μl se colocó en cada pieza de ensayo y se midió para determinar su ángulo de contacto θ . Mediante el uso de los ángulos de contacto del agua obtenidos, se halló la relación F de cobertura de la superficie interna de la botella con el líquido lubricante de acuerdo con la siguiente Fórmula (1),

$$F = (\cos \theta - \cos \theta_B) / (\cos \theta_A - \cos \theta_B) \quad (1)$$

en la que θ es un ángulo de contacto del agua sobre la superficie interna del recipiente,

θ_A es un ángulo de contacto del agua sobre la capa líquida y

θ_B es un ángulo de contacto del agua sobre la superficie del recipiente que no forma ninguna capa líquida.

En el hallazgo de la relación F de cobertura con el líquido lubricante, se usaron los siguientes ángulos de contacto del agua como valores de θ_A y θ_B .

θ_B : 100,1 ° (valor con un polietileno de baja densidad y de alta presión (MFR = 0,3) solo)

θ_B : 93,5 ° (valor con un polímero de tipo olefina cíclica solo)

θ_B : 72,0 ° (valor con un tereftalato de polietileno modificado con glicol solo)

θ_B : 65,8 ° (valor con un tereftalato de polietileno solo)

θ_A : 80,3 ° (valor sobre una película líquida de triglicérido de ácido graso de cadena intermedia)

2. Medición de la cantidad de la capa líquida que cubre.

Se formaron botellas de una capacidad de 500 g mediante los métodos que se describirán a continuación. Una capa líquida (capa de un líquido lubricante) formada sobre la superficie interna del recipiente se recubrió mediante el uso de 30 ml de un disolvente (heptano) miscible con el líquido lubricante y se concentró mediante el uso de un evaporador. El residuo se transfirió a una cápsula de evaporación para hallar el peso del componente de la capa líquida. El peso que se halló se dividió por el área de la superficie interna del recipiente y se consideró que era el peso de la capa líquida (g/m²) que cubría la superficie interna de la botella. Cuanto más pequeño es el valor, más pequeño es el espesor de la capa líquida formada sobre la superficie interna del recipiente.

3. Medición del ángulo de contacto θ^* del líquido lubricante sobre la resina que forma la superficie interna del recipiente.

Los recipientes (botellas) de diversas constituciones de capas, pero sin capa líquida, se formaron mediante los métodos que se describirán más adelante. Se cortaron piezas de ensayo que medían 20 mm x 70 mm de las partes de cuerpo de las botellas que se formaron. Mediante el uso del sistema de análisis de interfaz de sólido-líquido, DropMaster 700 (fabricado por Kyowa Kaimen Kagaku Co.) en la condición de 23 °C y el 50 % de HR, las piezas de ensayo se fijaron de tal manera que las capas internas de las mismas estaban orientadas hacia arriba. El líquido lubricante de 2 µl se colocó en cada pieza de ensayo y se midió para determinar su ángulo de contacto θ^* del agua en la resina que forma la superficie interna del recipiente.

Cuanto más pequeño es el valor, se puede decir que el líquido lubricante es más adecuado para formar la capa en un espesor reducido.

4. Medición de la velocidad de deslizamiento en sentido descendente de los contenidos fluidos.

Se cortaron piezas de ensayo que medían 20 mm x 70 mm de las partes de cuerpo de las botellas de una capacidad de 500 g preparadas mediante los métodos descritos más adelante. Mediante el uso del sistema de análisis de interfaz de sólido-líquido, DropMaster 700 (fabricado por Kyowa Kaimen Kagaku Co.) en la condición de 23 °C y el 50 % de HR, las piezas de ensayo se fijaron de tal manera que las capas internas de las mismas estaban orientadas hacia arriba. El contenido fluido de una cantidad de 70 mg se colocó en cada pieza de ensayo y se fotografió su comportamiento de deslizamiento en sentido descendente a una inclinación de 45 ° mediante el uso de una cámara. El comportamiento de deslizamiento en sentido descendente se analizó y la velocidad de deslizamiento en sentido ascendente se calculó a partir de las gráficas de distancias de movimiento frente a tiempos. La velocidad de deslizamiento en sentido descendente se consideró que era un índice de la propiedad de deslizamiento en sentido descendente. Cuanto mayor es la velocidad de deslizamiento en sentido descendente, se puede decir que se presenta la propiedad de deslizamiento más excelente para el contenido. Se usaron los siguientes contenidos fluidos. Además, los contenidos se midieron para determinar sus viscosidades a 25 °C mediante el uso de un viscosímetro de tipo oscilador de diapason SV-10 (fabricado por A & D Co.). Los contenidos fluidos que se usaron fueron:

mayonesa Kewpie-Half (producida por Kewpie Co., viscosidad = 1260 mPa·s)

ketchup (producido por Kagome Co., viscosidad = 1050 mPa·s)

salsa Okonomi (producida por Otafuku Co., viscosidad = 560 mPa·s)

5. Evaluación del aspecto de las botellas.

Las botellas preparadas mediante los métodos descritos más adelante se evaluaron con la vista en cuanto a la presencia de una acumulación de líquido lubricante sobre las superficies internas de las botellas. Se evaluaron las botellas que no desarrollaron ninguna acumulación de líquido como O y las botellas que desarrollaron una

acumulación de líquido se evaluaron como X. Las botellas que no desarrollan ninguna acumulación de líquido son buenas botellas.

<Resinas para la formación de la capa más interna>

5 Polietileno de baja densidad y alta presión (LDPE)

MFR; 0,3 g/10 min.
Densidad; 0,92 g/cm³

10 Copolímero de olefina cíclica.
(COC, copolímero de etileno-tetraciclododeceno)

15 Tg; 80 °C
Densidad; 1,02 g/cm³

Tereftalato de polietileno modificado con glicol (PETG)

20 Tg; 80 °C
Densidad; 1,27 g/cm³

<Resina para la formación de la capa más externa>

25 Polietileno de baja densidad y alta presión (LDPE).
MFR; 0,4 g/10 min.

<Resinas para la formación de la capa adhesiva>

30 Polietileno modificado con anhídrido maleico
Polioléfina modificada

<Resina para la formación de la capa de barrera de gas>

35 Copolímero de etileno-alcohol vinílico
(Densidad de 1,20 g/cm³, Tg de 60 °C)

<Líquido lubricante>

40 Triglicérido de ácido graso de cadena intermedia

Tensión superficial (23 °C); 28,8 mN/m
Viscosidad (23 °C); 33,8 mPa s
Punto de ebullición; 210 °C o superior
Punto de inflamación; 242 °C (valor de referencia)

45 La tensión superficial del líquido lubricante es un valor medido a 23 °C mediante el uso del sistema de análisis de interfaz de sólido-líquido, DropMaster 700 (fabricado por Kyowa Kaimen Kagaku Co.). La densidad del líquido necesaria para la medición de la tensión superficial del líquido es un valor medido a 23 °C mediante el uso del medidor de densidad/peso específico DA-130 (fabricado por Kyoto Denshi Kogyo Co.). Además, la viscosidad del líquido lubricante es un valor medido a 23 °C mediante el uso de un viscosímetro de tipo oscilador de diapason SV-10 (fabricado por A & D Co.).

<Ejemplo 1>

55 El polietileno de baja densidad (MFR = 0,3) para la formación de la capa más interna se alimentó a una extrusora de 50 mm, el polietileno de baja densidad (MFR = 0,4) para la formación de la capa más externa se alimentó a una extrusora de 40 mm, el polietileno modificado con anhídrido maleico para la formación de las capas adhesivas se alimentó a una extrusora A de 30 mm y el copolímero de etileno-alcohol vinílico para la formación de la capa de barrera de gas se alimentó a una extrusora B de 30 mm, todos en la forma de pellas. Además, como material de
60 capa líquida para la cobertura de la superficie más interna del parisón, se alimentó el triglicérido de ácido graso de cadena intermedia mediante el uso de una bomba. Un parisón en estado fundido del mismo se extruyó a través de un cabezal de troquel multicapa mantenido a una temperatura de 210 °C y se formó directamente por soplado de una manera habitual a una temperatura de moldeo de metal de 20 °C con una presión de soplado de 0,7 MPa para obtener una botella multicapa de 6 capas de 5 tipos (incluyendo la capa líquida) que tenía una capacidad de 500 g y
65 que pesaba 24 g.

La botella poseía la siguiente constitución.

Capa líquida/capa de resina más interna/capa adhesiva/capa de barrera de gas/capa adhesiva/capa de resina más externa.

5 La botella obtenida se midió para determinar la relación de cobertura con el líquido, la cantidad de la capa líquida que cubría y la velocidad de deslizamiento en sentido descendente del contenido fluido y se evaluó para determinar su aspecto. Los resultados se mostraron, de manera colectiva, en la Tabla 1.

10 Además, se formó una botella sin la alimentación del líquido y se midió un ángulo de contacto θ^* del líquido sobre la resina que formaba la superficie interna del recipiente. El resultado fue tal como se muestra en la Tabla 1.

<Ejemplo 2>

15 Se preparó una botella multicapa de 6 capas de 5 tipos (incluyendo la capa líquida) de la misma manera que en, y mediante el uso de los mismos materiales que aquellos de, el Ejemplo 1, pero cambiando la cantidad del material de capa líquida que se alimentó para la cobertura de la superficie más interna del recipiente.

20 La botella obtenida se midió para determinar la relación de cobertura con el líquido, la cantidad de la capa líquida que cubría y la velocidad de deslizamiento en sentido descendente del contenido fluido y se evaluó para determinar su aspecto. Además, el ángulo de contacto θ^* del líquido lubricante se midió de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se mostraron, de manera colectiva, en la Tabla 1.

<Ejemplo 3>

25 El copolímero de olefina cíclica (COC) para la formación de la capa más interna se alimentó a la extrusora de 40 mm, el polietileno de baja densidad (MFR = 0,4) para la formación de la capa más externa se alimentó a la extrusora de 50 mm, el polietileno modificado con anhídrido maleico para la formación de las capas adhesivas se alimentó a la extrusora A de 30 mm y el copolímero de etileno-alcohol vinílico para la formación de la capa de barrera de gas se alimentó a la extrusora B de 30 mm, todos en la forma de pellas. Como material de capa líquida para la cobertura de la superficie más interna del parísón, además, se alimentó el triglicérido de ácido graso de cadena intermedia mediante el uso de una bomba. Un parísón en estado fundido del mismo se extruyó a través del cabezal de troquel multicapa mantenido a una temperatura de 210 °C y se formó directamente por soplado de una manera habitual a una temperatura de moldeo de metal de 22 °C con una presión de soplado de 0,7 MPa para obtener una botella multicapa de 6 capas de 5 tipos (incluyendo la capa líquida) que tenía una capacidad de 500 g y que pesaba 22 g.

La botella poseía la siguiente constitución.

40 Capa líquida/capa de resina más interna/capa adhesiva/capa de barrera de gas/capa adhesiva/capa de resina más externa.

45 La botella obtenida se midió para determinar la relación de cobertura con el líquido y la cantidad de la capa líquida que cubría de la misma manera que en el Ejemplo 1 y se evaluó para determinar su aspecto. Además, el ángulo de contacto θ^* del líquido lubricante se midió de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se mostraron, de manera colectiva, en la Tabla 1.

<Ejemplo 4>

50 El tereftalato de polietileno modificado con glicol (PETG) para la formación de la capa más interna se alimentó a la extrusora de 40 mm, el polietileno de baja densidad (MFR = 0,4) para la formación de la capa más externa se alimentó a la extrusora de 50 mm y el polietileno modificado para la formación de la capa adhesiva se alimentó a la extrusora A de 30 mm, todos en la forma de pellas. Como material de capa líquida para la cobertura de la superficie más interna del parísón, además, se alimentó el triglicérido de ácido graso de cadena intermedia mediante el uso de una bomba. Un parísón en estado fundido del mismo se extruyó a través del cabezal de troquel multicapa mantenido a una temperatura de 210 °C y se formó directamente por soplado de una manera habitual a una temperatura de moldeo de metal de 22 °C con una presión de soplado de 0,7 MPa para obtener una botella multicapa de 4 capas de 4 tipos (incluyendo la capa líquida) que tenía una capacidad de 500 g y que pesaba 22 g.

60 La botella poseía la siguiente constitución.

Capa líquida/capa de resina más interna/capa adhesiva/capa de resina más externa.

65 La botella obtenida se midió para determinar la relación de cobertura con el líquido y la cantidad de la capa líquida que cubría de la misma manera que en el Ejemplo 1 y se evaluó para determinar su aspecto. Además, el ángulo de contacto θ^* del líquido lubricante se midió de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se mostraron, de

manera colectiva, en la Tabla 1.

<Ejemplo 5>

5 Mediante el uso de una máquina de formación por inyección (NN75JS, fabricada por Niigata Tekkosho Co.), la resina de tereftalato de polietileno (PET) que se ha secado se formó por inyección en las condiciones de una temperatura de referencia de barril de 280 °C y un tiempo de ciclo de 30 segundos para formar una preforma amorfa de una única capa de PET que pesaba 24 g (para la formación de una botella de PET de 500 ml).

10 Como material de capa líquida, el triglicérido de ácido graso de cadena intermedia se aplicó sobre la superficie interna de la preforma formada de este modo que, a continuación, se formó biaxialmente por soplado y estirado de una manera habitual a una temperatura de preforma de 100 grados y una presión de soplado de 3,5 MPa para obtener una botella formada biaxialmente por soplado y estirado de una capacidad de 500 ml que se había estirado 3 veces longitudinalmente, 3 veces transversalmente y 9 veces en área.

15 La botella obtenida se midió para determinar la relación de cobertura con el líquido y la cantidad de la capa líquida que cubría de la misma manera que en el Ejemplo 1 y se evaluó para determinar su aspecto. Además, el ángulo de contacto θ^* del líquido lubricante se midió de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se mostraron, de manera colectiva, en la Tabla 1.

20 <Ejemplo comparativo 1>

El polietileno de baja densidad (MFR = 0,3) para la formación de la capa más interna se alimentó a la extrusora de 50 mm, el polietileno de baja densidad (MFR = 0,4) para la formación de la capa más externa se alimentó a la extrusora de 40 mm, el polietileno modificado con anhídrido maleico para la formación de las capas adhesivas se alimentó a la extrusora A de 30 mm y el copolímero de etileno-alcohol vinílico para la formación de la capa de barrera de gas se alimentó a la extrusora A de 30 mm, todos en la forma de pellas. Un parison en estado fundido del mismo se extruyó a través del cabezal de troquel multicapa mantenido a una temperatura de 210 °C y se formó directamente por soplado de una manera habitual a una temperatura de moldeo de metal de 20 °C con una presión de soplado de 0,7 MPa para obtener una botella multicapa de 5 capas de 4 tipos que tenía una capacidad de 500 g y que pesaba 24 g.

La botella poseía la siguiente constitución.

35 Capa de resina más interna/capa adhesiva/capa de barrera de gas/capa adhesiva/capa de resina más externa.

La parte cerrada en la parte de boca de la botella obtenida se cortó y el triglicérido de ácido graso de cadena intermedia se aplicó sobre la superficie interna de la botella mediante el método de recubrimiento por pulverización. Después de haberse aplicado con la misma, la parte de boca se mantuvo orientada hacia abajo durante 3 minutos para retirar el exceso del triglicérido de ácido graso de cadena intermedia.

40 La botella obtenida se midió para determinar la relación de cobertura con el líquido, la cantidad de la capa líquida que cubría, el ángulo de contacto θ^* del líquido lubricante en la resina que formaba la superficie interna del recipiente y la velocidad de deslizamiento en sentido descendente y se evaluó para determinar su aspecto. Los resultados se mostraron, de manera colectiva, en la Tabla 1.

<Ejemplo comparativo 2>

50 Se preparó una botella multicapa de 5 capas de 4 tipos de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1. La botella poseía la siguiente constitución.

Capa de resina más interna/capa adhesiva/capa de barrera de gas/capa adhesiva/capa de resina más externa.

55 Sin cubrir la superficie interna con el líquido, se midió la botella para determinar su velocidad de deslizamiento en sentido descendente del contenido fluido y se evaluó para determinar su aspecto. Los resultados se mostraron, de manera colectiva, en la Tabla 1.

Tabla 1

	Capa de resina más interna	Líquido lubricante	Cantidad de capa líquida (g/m ²)	Ángulo de contacto θ^* del líquido lubricante (grados)
Ej. 1	LDPE	triglicérido de ácido graso de cadena intermedia	9,38	8,3
Ej. 2	LDPE	triglicérido de ácido graso de cadena intermedia	7,84	8,3
Ej. 3	COC	triglicérido de ácido graso de cadena intermedia	4,88	13,6
Ej. 4	PETG	triglicérido de ácido graso de cadena intermedia	1,22	9,4
Ej. 5	PET	triglicérido de ácido graso de cadena intermedia	0,34	6,9
Ej. comp. 1	LDPE	triglicérido de ácido graso de cadena intermedia	44,42	8,3
Ej. comp. 2	LDPE	ninguno	-	-

En la Tabla, "-" representa ninguna presencia o ningunos datos experimentales.

Tabla 1 (continuación)

	Relación de cobertura F con el líquido						Velocidad de deslizamiento en sentido descendente (mm/min)			Aspecto de la botella	
	Medida (N = 10)						Desviación típica	Mayonesa Kewpie-Half	Ketchup		Salsa Okonomi
	0,81	0,75	0,82	0,73	0,75	Valor promedio					
Ej. 1	0,77	0,91	0,86	0,8	0,83	0,80	0,056	12,2	46,7	13,9	O
Ej. 2	0,77	0,38	0,81	0,75	0,75	0,71	0,136	11,0	51,9	18,7	O
	0,81	0,82	0,73	0,58	0,73						
Ej. 3	0,82	0,83	0,86	0,77	0,59	0,78	0,078	-	-	-	O
	0,82	0,73	0,81	0,75	0,81						
Ej. 4	0,99	0,87	0,94	0,88	1	0,92	0,068	-	-	-	O
	0,98	1	0,82	0,87	0,87						
Ej. 5	0,99	0,95	0,92	0,99	0,77	0,90	0,085	-	-	-	O
	0,95	0,93	0,81	0,91	0,77						
Ej. comp. 1	0,78	0,85	0,8	0,71	0,77	0,70	0,099	45,1	66,4	34,9	X
	0,55	0,68	0,65	0,61	0,6						
Ej. comp. 2	-	-	-	-	-	-	-	1,0	0,2	1,1	O
	-	-	-	-	-						

En la Tabla, "-" representa ninguna presencia o ningunos datos experimentales.

A partir de la Tabla 1, se sabe que en los Ejemplos 1 a 5 que han formado por soplado las botellas en un estado en el que el líquido estaba presente sobre la superficie interna de las preformas, se formó una capa líquida en un espesor de no más de 10 g/m^2 sobre la superficie interna de las botellas. En el Ejemplo comparativo 1 en el que se formó la capa líquida sobre la superficie interna de la botella mediante el recubrimiento por pulverización después de haberse formado la botella, por otro lado, la capa líquida se formó en un espesor de como máximo 44 g/m^2 . Por lo tanto, se confirma que el método de los Ejemplos de la invención es muy eficaz en la formación de una capa líquida delgada sobre las superficies internas de las botellas. Además, si los Ejemplos 1 y 2 se comparan con el Ejemplo comparativo 1 con respecto a la relación F de cobertura de las superficies internas de las botellas con el líquido, se sabe que los Ejemplos logran las relaciones de cobertura equivalentes a o mejores que las del Ejemplo comparativo.

Por lo tanto, puede decirse que en la formación de la capa líquida sobre las superficies internas de las botellas, la presente invención hace posible la disminución del espesor de la capa líquida sin reducir la relación de cobertura.

En cuanto a la velocidad de deslizamiento en sentido descendente del contenido fluido, el Ejemplo comparativo 2 sin formar la capa líquida presenta una velocidad de deslizamiento en sentido descendente pequeña para cualquier contenido, lo que significa que la propiedad de deslizamiento en sentido descendente es deficiente. Por otro lado, las botellas que forman la capa líquida presentan velocidades de deslizamiento en sentido descendente que son más de 10 veces mayores para cualquier contenido, ofreciendo una excelente propiedad de deslizamiento.

En cuanto al aspecto de las botellas, no se produjo ninguna acumulación de líquido en el Ejemplo comparativo 2 que no formó ninguna capa líquida o en los Ejemplos 1 a 5 que formaron la capa líquida en cantidades de no más de 10 g/m^2 . La acumulación de líquido, sin embargo, se produjo en el Ejemplo comparativo 1 que formó la capa líquida en una cantidad de como máximo 44 g/m^2 . Por lo tanto, se sabe que la cantidad de la capa líquida que cubre las superficies internas de las botellas debería disminuirse con el fin de eliminar la producción de la acumulación de líquido.

A partir de los resultados anteriores, resulta evidente que, tras la formación de la capa líquida en un espesor de como mínimo no más de 10 g/m^2 sobre las superficies internas de las botellas, resulta posible proporcionar las botellas que tienen una excelente propiedad de deslizamiento sin desarrollar una acumulación de líquido sobre las superficies internas de las botellas.

Descripción de los números de referencia:

- 1: pared de recipiente
- 3: capa líquida
- 10: recipiente vacío
- 13: parte de boca
- 15: parte formada por soplado
- 17: parte cerrada

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de un recipiente [10] formado por soplado que tiene una capa [3] líquida formada en una cantidad de no más de 10 g/m² sobre toda la superficie interna de la parte estirada del mismo, en el que dicha capa [3] líquida se forma a partir de un líquido que tiene un punto de ebullición superior a una temperatura de soplado y en el que un ángulo de contacto θ^* de dicho líquido es de no más de 40 grados sobre la resina que forma la capa más interna; en el que dicho proceso comprende soplar un fluido para la formación por soplado de una preforma de recipiente formada mediante la extrusión o la inyección de una resina en estado fundido para formar la preforma de recipiente hasta dar la forma de un recipiente, en el que el fluido para la formación por soplado se sopla en una condición en la que dicho líquido está presente en el espacio en dicha preforma.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho líquido se alimenta al espacio en dicha preforma junto con el fluido para la formación por soplado.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el fluido para la formación por soplado se sopla en un estado en el que la superficie interna de la preforma de recipiente se ha cubierto con dicho líquido.

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el líquido que forma dicha capa [3] líquida tiene una viscosidad de 1 a 1000 mPa s (23 °C).

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha capa [3] líquida se forma de tal manera que la relación de cobertura F representada mediante la siguiente Fórmula (1),

$$F = (\cos \theta - \cos \theta_B) / (\cos \theta_A - \cos \theta_B) \quad (1)$$

en la que θ es un ángulo de contacto de agua sobre la superficie interna del recipiente [10],
 θ_A es un ángulo de contacto de agua sobre la capa [3] líquida y
 θ_B es un ángulo de contacto de agua sobre la superficie del recipiente [10] que no forma ninguna capa [3] líquida,
 es de no menos de 0,35 sobre toda la superficie interna de la parte [15] formada por soplado.

6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho recipiente [10] se forma como una estructura unitaria con su parte de boca [13] cerrada y la capa [3] líquida se forma sobre la superficie interna del mismo.

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha capa [3] líquida se forma de tal manera que la relación de cobertura F representada mediante la siguiente Fórmula (1),

$$F = (\cos \theta - \cos \theta_B) / (\cos \theta_A - \cos \theta_B)$$

en la que θ es un ángulo de contacto de agua sobre la superficie interna del recipiente [10],
 θ_A es un ángulo de contacto de agua sobre la capa [3] líquida y
 θ_B es un ángulo de contacto de agua sobre la superficie del recipiente [10] que no forma ninguna capa [3] líquida,

es de no menos de 0,35 sobre toda la superficie interna de la parte [15] formada por soplado, estando dicho recipiente [10] formado como una estructura unitaria con su parte de boca [13] cerrada y estando dicha capa [3] líquida formada sobre la superficie interna del mismo.

Fig. 1

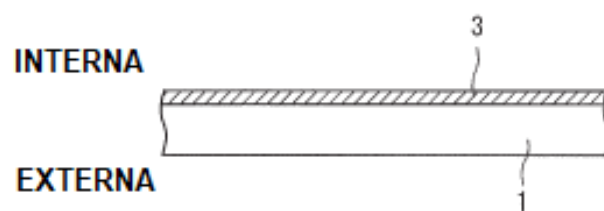


Fig. 2

