

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 760 540**

51 Int. Cl.:

**B65D 85/72** (2006.01)

**B65D 1/02** (2006.01)

**C08J 7/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.11.2015 PCT/JP2015/081935**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.05.2016 WO16076410**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2015 E 15858423 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 3219643**

54 Título: **Artículo moldeado un hueco que tiene una excelente deslizabilidad de líquido acuoso**

30 Prioridad:

**13.11.2014 JP 2014230642**

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

**14.05.2020**

73 Titular/es:

**TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS, LTD. (100.0%)  
18-1 Higashi-Gotanda 2-chome Shinagawa-ku  
Tokyo 141-8627 , JP**

72 Inventor/es:

**AKUTSU, YOSUKE y  
IWAMOTO, SHINYA**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

**ES 2 760 540 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**

Artículo moldeado un hueco que tiene una excelente deslizabilidad de líquido acuoso

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a un artículo moldeado hueco que tiene una excelente deslizabilidad para un líquido acuoso, en particular, para un líquido acuoso que tiene alta viscosidad.

**10 Antecedentes en la técnica**

Los recipientes de plástico se usan ampliamente en una diversidad de aplicaciones, ya que se pueden moldear con facilidad y se pueden fabricar con un bajo coste. En particular, un recipiente de resina de olefina en forma de botella que tiene una superficie de pared interna formada por una resina de olefina tal como un polietileno de baja densidad y que está formado mediante moldeo por soplado directo se utiliza normalmente como un recipiente para contener una suspensión o un líquido espeso viscoso en forma de pasta y poco fluido, como una salsa de tomate, desde el punto de vista de que el contenido se pueda exprimir con facilidad.

Por lo general, una botella que contiene un líquido viscoso y poco fluido se almacena en un estado invertido para descargar rápidamente el líquido (contenido) o utilizar el líquido sin que se quede en la botella. Por lo tanto, se desea que el líquido viscoso caiga rápidamente sin adherirse ni quedarse en la superficie de la pared interna de la botella cuando la botella se invierte.

La propiedad se desea del mismo modo para un artículo moldeado hueco tal como una tubería hueca. Por lo general, el tubo hueco se usa para transportar un líquido viscoso y poco fluido, y de ese modo, se requiere que el líquido menos fluido fluya a baja presión sin hacer que el líquido se adhiera y se quede dentro del tubo hueco.

En lo que respecta a una botella que satisfaga los requisitos que se han mencionado anteriormente, por ejemplo, el Documento de Patente 1 propone una botella de una estructura de múltiples capas que tiene una capa más interna formada por una resina de olefina que tiene un índice de fluidez (MFR) de no menos de 10 g/10 min.

La capa más interna de esta botella de estructura de múltiples capas tiene una excelente humectabilidad para los contenidos aceitosos. Por lo tanto, cuando la botella se invierte o inclina, el contenido aceitoso, tal como mayonesa, cae mientras se extiende a lo largo de la superficie de la capa más interna y se puede descargar completamente sin adherirse ni quedarse en la superficie de la pared interna (superficie de la capa más interna) de la botella.

En lo que respecta a una botella que contiene un líquido viscoso tal como salsa de tomate que contiene fibras vegetales dispersas en agua, el Documento de Patente 2 y el Documento de Patente 3 proponen cada uno una botella de una resina de poliolefina que tiene una capa más interna en la que se mezcla una amida alifática saturada o insaturada como lubricante.

Los Documentos de Patente 1-3 que se han mencionado anteriormente se refieren a un recipiente de plástico en el que la deslizabilidad del contenido está mejorada mediante la composición química de la resina termoplástica que forma la superficie interna del recipiente. Aunque se ha logrado un cierto grado de mejora en la deslizabilidad, la mejora en la deslizabilidad está limitada debido a la limitación del tipo de resina termoplástica en uso y la limitación del aditivo, por lo que todavía no se ha logrado ninguna mejora notable.

También se ha propuesto la formación de una capa líquida en una superficie que está en contacto con un líquido. Por ejemplo, un recipiente propuesto en el Documento de Patente 4 tiene una superficie interna, es decir, una superficie que está en contacto con el contenido, que es una superficie permeable a los líquidos, y se mantiene un líquido inmiscible con los contenidos sobre la superficie permeable a los líquidos. El Documento de Patente 5 propone la formación de una superficie interna de un recipiente con una composición de resina que incluye una resina de moldeo y un líquido (un líquido inmiscible con el contenido).

En los Documentos de Patente 4 y 5, se forma una capa líquida continua en la superficie interna del recipiente que está en contacto con el contenido, mejorando de ese modo notablemente la deslizabilidad de los líquidos poco fluidos, tales como salsa de tomate, salsa y mayonesa.

Se puede lograr una mejora notable en la deslizabilidad mediante el método de formar una capa líquida continua en la superficie interna del artículo moldeado hueco, tal como un recipiente que está en contacto con un líquido poco fluido. Sin embargo, la capa líquida se puede desprender debido a la gravedad. Por ejemplo, cuando la capa líquida se forma en la superficie interna de un recipiente tal como una botella y a continuación la botella se mantiene en un estado erigido, la capa líquida en la superficie interna de la parte del cuerpo se desprende poco a poco al fondo del recipiente con el tiempo y, al final, básicamente no hay capa líquida presente en la superficie interna de la parte del cuerpo. En el momento en que este recipiente se llena con un líquido poco fluido, se puede degradar la deslizabilidad de la superficie interna de la parte del cuerpo con respecto al líquido.

**Documentos de la técnica anterior**

Documentos de Patente

- 5 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: WO2014 / 010534
- 10 Documento de Patente 5: WO2014 / 123217

**Sumario de la invención**

**Problemas a resolver por la invención**

15 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un artículo moldeado hueco que tenga una deslizabilidad notablemente mejorada con respecto a un líquido poco fluido y que exhiba la deslizabilidad durante un período prolongado de tiempo.

**Medios para resolver los problemas**

20 Los inventores han descubierto que, mediante la distribución de pequeñas gotas de un líquido aceitoso en una superficie para que se pongan en contacto con un líquido acuoso, se garantiza que la superficie tenga una notable deslizabilidad comparable a la de una superficie en la que se forma una capa continua de líquido, y la deslizabilidad se mantiene estable durante un período prolongado de tiempo, mediante lo cual se consigue la presente invención.

25 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un artículo moldeado hueco que tiene una capa de resina que forma una superficie interna, en la que las pequeñas gotas del líquido aceitoso se distribuyen en una superficie de la capa de resina, en la que la superficie de la capa de resina está formada por la resina matriz y un material que tiene una tensión superficial crítica inferior en comparación con la resina matriz, en la que dicho material es una resina dispersa o un aditivo orgánico sangrable, y en la que el artículo moldeado hueco es una botella moldeada por soplado directo que tiene la parte de la boca cerrada.

35 En el artículo moldeado hueco de la presente invención, es preferente que:

- (1) las cortitas tengan un diámetro circular equivalente en un intervalo de 25 a 500 mm;
- (2) las gotitas se distribuyan con una densidad de 100 a 1000 número/cm<sup>2</sup>;
- (3) el líquido aceitoso se mezcla en la capa de resina;
- (4) la resina matriz es una resina de etileno, y la resina dispersa es una resina de propileno; y
- 40 (5) la resina matriz es una resina de etileno y el aditivo orgánico sangrable es una sal de metal de ácido graso.

45 El artículo moldeado hueco de la presente invención se usa poniendo el líquido acuoso en contacto con la superficie de la capa de resina que forma la superficie interna, en un estado donde las gotitas se distribuyen en la superficie de la capa de resina que forma la superficie interna. La presente invención también proporciona de ese modo el uso del artículo moldeado hueco de la presente invención, en el que un líquido acuoso se pone en contacto con la superficie de la capa de resina que forma la superficie interna, en un estado donde las gotitas se distribuyen en la superficie de la capa de resina que forma la superficie interna.

**Efectos de la invención**

50 En el artículo moldeado hueco de la presente invención en uso, la superficie interna se pone en contacto con un líquido acuoso. En una etapa previa al contacto del líquido acuoso con la superficie interna (por ejemplo, un recipiente antes de que se llene con el líquido acuoso como contenido), se distribuye un líquido aceitoso en forma de gotitas livianas en la superficie interna. Esto sirve para evitar de forma eficaz que el líquido se desprenda debido a la gravedad, y el líquido aceitoso se mantiene estable en la superficie interna durante un período prolongado de tiempo.

60 En los ejemplos que se describen posteriormente, se distribuyen gotitas de un líquido aceitoso en la superficie interna de una botella moldeada por soplado directo (artículo moldeado hueco). Incluso después de sostener la botella moldeada de ese modo en un estado erguido durante aproximadamente 50 días, no hay ninguna acumulación del líquido aceitoso en el fondo de la botella. Por el contrario, en lo que respecta a la botella del Ejemplo comparativo 1 en la que el líquido aceitoso se proporciona en forma de una capa continua, después de mantener la botella en un estado erguido durante aproximadamente 10 días, se observa una acumulación del líquido aceitoso en el fondo de la botella.

65 En la presente invención, el líquido aceitoso no es una capa continua sino que se distribuye en forma de gotitas. Sin

embargo, se muestra una notable deslizabilidad con respecto a un líquido poco fluido (por ejemplo, salsa de tomate), similar al caso en el que el líquido aceitoso se proporciona en forma de una capa continua. La razón aún no se ha aclarado, pero se supone que es la siguiente. Es decir, cuando se proporciona el líquido poco fluido en la superficie en la que se distribuyen las gotitas del líquido aceitoso, las gotitas se comprimen y se esparcen, formando de ese modo una capa del líquido aceitoso en la totalidad de la superficie interna del artículo moldeado hueco.

**Breve descripción de los dibujos**

[Fig. 1]: una vista que muestra el estado de una superficie interna de un artículo moldeado hueco de la presente invención.

[Fig. 2]: un diagrama conceptual que muestra una estructura en sección transversal de una capa de resina de la superficie interna que forma la superficie interna del artículo moldeado hueco de la presente invención.

[Fig. 3]: una vista que muestra el estado de un recipiente vacío (una botella moldeada por soplado directo), que es la forma más preferente del artículo moldeado hueco de la presente invención.

[Fig. 4]: una imagen microscópica (a) de la superficie interna del artículo moldeado hueco de la presente invención y una imagen microscópica (b) de una superficie interna de un artículo moldeado hueco del Ejemplo comparativo.

[Fig. 5]: una imagen (a) que muestra la forma del líquido aceitoso en la superficie interna del artículo moldeado hueco de la presente invención, y una imagen (b) que muestra la forma del líquido aceitoso en la superficie interna del artículo moldeado hueco del Ejemplo comparativo.

**Modo para llevar a cabo la invención**

<Estado de la superficie interna del artículo moldeado hueco>

La Figura 1 muestra el estado de la superficie interna del artículo moldeado hueco de la presente invención. En la Figura 1, el artículo moldeado hueco tiene una superficie interna 1 de plástico (es decir, la superficie interna 1 está formada por una capa de resina), y las gotitas 3 de un líquido aceitoso están distribuidas en la superficie interna 1. En el modo distribuido de ese modo las gotitas 3 permiten que la superficie interna 1 exhiba una notable deslizabilidad con respecto a un líquido viscoso y poco fluido, y de ese modo, el líquido puede pasar rápidamente sin adherirse a la superficie interna 1. En otras palabras, como se ha mencionado anteriormente, cuando el líquido acuoso menos fluido pasa por la superficie interna 1, probablemente las gotitas 3 se comprimen y se esparcen, y de ese modo, el líquido acuoso pasa por la superficie interna 1, manteniéndose en contacto con una capa líquida oleosa formada por las gotitas extendidas 3 del líquido aceitoso. Como resultado, la deslizabilidad con respecto al líquido acuoso se mejora notablemente.

En la presente invención, es preferente que las gotitas 3 distribuidas en la superficie interna 1 tengan un tamaño circular equivalente (diámetro) de 25 a 500  $\mu\text{m}$ , en particular, de 50 a 400  $\mu\text{m}$ . Cuando las gotitas 3 son demasiado grandes, las gotitas son susceptibles a la gravedad debido al aumento de peso, y las gotitas 3 se desprenderían con facilidad en un estado en el que la superficie interna 1 se mantenga en estado erguido. Como resultado, la deslizabilidad del líquido aceitoso que forma las gotitas 3 se puede degradar con facilidad con el paso del tiempo, y la ventaja de la presente invención puede no exhibirse suficientemente. Cuando las gotitas 3 son demasiado pequeñas, se puede evitar que se desprendan o similar, pero la deslizabilidad del líquido acuoso tiende a degradarse, probablemente debido a que las gotitas 3 no se pueden extender con facilidad mientras el líquido acuoso pasa por la superficie interna 1.

Por lo tanto, es preferente en la presente invención que el tamaño circular equivalente (diámetro circular equivalente) de las gotitas 3 se ajuste dentro del intervalo mencionado anteriormente.

Además, es preferente que las gotitas 3 se distribuyan con la densidad de 100 a 1000 número/cm<sup>2</sup>, en particular de 200 a 600 número/cm<sup>2</sup>, para exhibir la máxima deslizabilidad por parte del líquido aceitoso en el momento en que el líquido acuoso pasa por la superficie interna 1 y también para evitar de forma eficaz el desprendimiento y la caída de las gotitas 3. Cuando la densidad de distribución de las gotitas 3 es demasiado grande, las gotitas 3 se combinan fácilmente entre sí y de ese modo, las gotitas 3 se pueden caer y desprender con facilidad. Cuando la densidad de distribución de las gotitas 3 es demasiado pequeña, evidentemente, no se puede exhibir suficientemente la deslizabilidad del líquido aceitoso.

Como se ha mencionado anteriormente, para lograr el objeto de la presente invención, es ventajoso distribuir las gotitas 3 del líquido aceitoso de un tamaño apropiado con una densidad apropiada en la superficie interna 1. El tamaño y la densidad de distribución de las gotitas 3 pueden ajustarse mezclando el líquido aceitoso para formar las gotitas 3 en la resina que forma la superficie interna 1 y a continuación formando las gotitas 3 a través del sangrado de la capa de resina que forma la superficie interna 1. En otras palabras, las gotitas 3 que se han mencionado anteriormente no se pueden formar mediante una aplicación externa tal como pulverización, debido a que la densidad de distribución de las gotitas 3 aumenta de forma excesiva, mediante lo cual las gotitas 3 se combinan entre sí y crecen en exceso.

Los métodos para formar la superficie interna 1 con las gotitas 3 que satisfacen los requisitos de tamaño y densidad de distribución se describirán posteriormente.

<Líquido acuoso>

5 En la presente invención, el líquido acuoso que pasa sobre la superficie interna 1 es agua o una sustancia hidrófila que contiene agua. Se puede usar cualquier líquido acuoso de acuerdo con el uso del artículo moldeado hueco, y por lo general se usa un líquido viscoso que tiene una viscosidad de 100 mPa·s o más (25 ° C). En la presente invención, la deslizabilidad máxima se puede exhibir cuando se hace pasar un líquido particularmente viscoso que  
10 tiene alta viscosidad sobre la superficie interna 1. El mecanismo se considera como sigue a continuación. Es decir, cuando se hace pasar un líquido que tiene una alta viscosidad sobre la superficie interna 1, las gotitas 3 se comprimen y se extienden lo suficiente para formar una capa líquida en la superficie interna 1 que exhibe una deslizabilidad suficiente debido al líquido aceitoso. En un caso en el que se usa un líquido que tiene baja viscosidad, las gotitas 3 pueden no comprimirse y extenderse lo suficiente, y como resultado, puede ser difícil exhibir una alta  
15 deslizabilidad.

Unos ejemplos específicos de los líquidos acuosos que se han mencionado anteriormente que tienen alta viscosidad incluyen, aunque no se limitan a, salsa de tomate, pasta acuosa, miel, salsas diversas, mayonesa, líquidos cosméticos tales como loción láctea, un detergente líquido, un champú, un enjuague, un acondicionador para el  
20 cabello y similares.

<Líquidos aceitosos>

Se requiere que el líquido aceitoso que se usa para formar las gotitas 3 sea un líquido no volátil que produzca una  
25 baja presión de vapor bajo la presión atmosférica, es decir, un líquido que tenga un alto punto de ebullición no inferior a 200 °C, por ejemplo. Si se usa un líquido volátil, entonces el líquido se podría volatilizar con facilidad y se podría perder con el tiempo, dificultando de ese modo la formación de las gotitas 3.

Algunos ejemplos específicos del líquido aceitoso pueden incluir diversos tipos de líquidos que tienen puntos de  
30 ebullición elevados como se ha mencionado anteriormente. Un líquido aceitoso que tiene una tensión superficial considerablemente diferente de la del líquido acuoso que pasa sobre el mismo proporciona un mayor efecto lubricante, y es preferente un líquido aceitoso inmiscible con el líquido acuoso en la presente invención. Es decir, considerando que el líquido acuoso es agua o una sustancia hidrófila que incluye agua, es preferente usar un líquido que tenga una tensión superficial (23 °C) en un intervalo de 10 a 40 mN/m, en particular en un intervalo de 16 a  
35 35 mN/m. Algunos ejemplos habituales de los mismos incluyen un líquido que contiene flúor, un tensioactivo que contiene flúor, un aceite de silicona, triglicérido de ácido graso, éster de ácido graso de glicerol y diversos aceites vegetales. Algunos ejemplos del aceite vegetal que se puede usar de forma específica incluyen aceite de soja, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de arroz, aceite de maíz, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de palma, aceite de ricino, aceite de aguacate, aceite de coco, aceite de almendras, aceite de nuez, aceite de avellana y aceite  
40 de ensalada. Entre ellos, se usa de forma particularmente preferente el triglicérido de ácido graso de cadena media.

En la presente invención, un líquido aceitoso adecuado entre los ejemplos mencionados anteriormente se selecciona de acuerdo con el uso del artículo moldeado hueco y el tipo de líquido acuoso que pasa sobre la superficie interna 1, por ejemplo, para usarse como el líquido aceitoso que forma las gotitas 3.  
45

<Capa de resina de la superficie interna que forma la superficie interna 1>

En la presente invención, la capa de resina de la superficie interna que forma la superficie interna 1 se moldea mediante cualquier método de acuerdo con la forma del artículo moldeado hueco usando cualquier resina moldeable  
50 tal como una resina termoplástica, sujeta a las limitaciones adicionales que se describen en el presente documento (en particular, la superficie de la capa de resina está formada por una resina matriz y un material que tiene una tensión superficial crítica inferior en comparación con la resina matriz, en la que dicho material es una resina dispersa o un aditivo orgánico sangrable). Algunos ejemplos de la resina termoplástica incluyen, aunque no se limitan a, resinas de poliolefina tales como polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno, polibuteno, poli-4-metil-1-penteno o un copolímero aleatorio/en bloque de  $\alpha$ -olefinas tales como etileno, propileno, 1-buteno y 4-metil-1-penteno; resinas de copolímero de compuesto de etileno-vinilo tales como copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-alcohol vinílico y copolímero de etileno-cloruro de vinilo; resinas de estireno tales como poliestireno, copolímero de acrilonitrilo-estireno, ABS y copolímero de  $\alpha$ -metilestireno-estireno; resinas de vinilo tales como alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, copolímero de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, poli-ácido acrílico, poli-ácido metacrílico, poli-acrilato de metilo y  
60 poli-metacrilato de metilo; resinas basadas en poliamida tales como nailon 6, nailon 6-6, nailon 6-10, nailon 11 y nailon 12; resinas de poliéster tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno y naftalato de polietileno; policarbonato; óxido de polifenileno; derivados de celulosa tales como carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa; almidones tales como almidón oxidado, almidón eterificado y dextrina; y una resina de una  
65 mezcla de las mismas.

Como se ha descrito anteriormente, se requiere que el líquido aceitoso que forma las gotitas 3 esté mezclado en esta capa de resina. Las gotitas 3 se forman a través del sangrado del líquido aceitoso mezclado en la capa de resina de la superficie interna.

5 La cantidad de mezcla del líquido aceitoso es habitualmente por 100 partes en masa de la resina termoplástica mencionada anteriormente que forma la superficie interna de 1, 2 a 15 partes en masa, y en particular de aproximadamente 3 a 10 partes en masa. La cantidad se puede establecer de forma adecuada dentro del intervalo dependiendo del tipo de líquido aceitoso y el tipo de resina termoplástica en uso, siempre que la capacidad de moldeo no se vea afectada.

10 En la presente invención, entre las resinas termoplásticas que se han mencionado anteriormente, se selecciona una resina termoplástica adecuada para sangrar el líquido aceitoso y satisfacer propiedades físicas tales como la resistencia requerida para el artículo moldeado hueco. En la presente invención, se seleccionan de forma específica dos tipos de resinas termoplásticas. Es decir, de forma adecuada, se usa una mezcla de una resina matriz y una resina dispersa que tiene una tensión superficial crítica menor que la de la resina matriz para la resina que forma la superficie interna 1, con la que se mezcla el líquido aceitoso que se ha mencionado anteriormente, para preparar de ese modo una composición de resina que forma la superficie interna 1. Para dispersar en la resina matriz la resina que tiene una tensión superficial crítica menor que la de la resina matriz, se requiere que estas resinas sean inmiscibles entre sí. Si estas resinas fueran altamente miscibles entre sí, la resina que tiene una tensión superficial crítica más baja se fundiría uniformemente en la resina matriz para formar una capa homogénea, lo que podría dificultar la distribución desigual de la resina dispersa 5 como se describe a continuación.

25 Cuando la superficie interna 1 se forma usando la composición de resina que se ha mencionado anteriormente, como se muestra en la Figura 2, la resina dispersa 5 que tiene una tensión superficial crítica inferior se distribuye en la superficie interna 1, y la resina dispersa 5 está presente de manera desigual. Es decir, debido a la distribución desigual de la resina dispersa 5, la superficie interna 1 se convierte en una superficie parcialmente híbrida que tiene una tensión superficial no uniforme. El líquido aceitoso sangra en la superficie híbrida. Sin embargo, dado que la tensión superficial varía de acuerdo con la posición en la superficie híbrida debido a la distribución desigual de la resina dispersa que tiene una tensión superficial crítica inferior, se proporciona una condición energéticamente inestable para formar una capa líquida tenga un espesor uniforme en su conjunto. Se considera que esta condición se estabiliza energéticamente debido a la existencia del líquido aceitoso similar a una gota. Como resultado, el líquido aceitoso sangra para formar gotitas y, de ese modo, las gotitas 3 se forman con facilidad en la superficie interna 1.

35 Además, se selecciona una resina matriz que tiene una tensión superficial crítica mayor que la tensión superficial del líquido aceitoso, y se selecciona una resina dispersa 5 que tiene una tensión superficial crítica menor que la tensión superficial crítica de la resina matriz. Se considera que, como resultado del uso de estas resinas, en la superficie híbrida formada de ese modo, el líquido aceitoso forma una película líquida extremadamente delgada 4 en una parte donde está expuesta la resina matriz, mientras que el líquido aceitoso forma gotitas en una parte donde la resina dispersa 5 queda más expuesta.

45 Utilizando esto, se pueden ajustar el tamaño y la densidad de distribución de las gotitas 3. Por ejemplo, es deseable que las resinas se seleccionen desde el punto de vista de una propiedad de sangrado favorable del líquido aceitoso y, además, para aumentar la diferencia en las tensiones superficiales críticas entre la resina de matriz y la resina dispersa. Desde el punto de vista del ajuste del tamaño y la densidad de distribución de las gotitas 3, es particularmente preferente seleccionar una resina dispersa que tenga una tensión superficial crítica aproximada o inferior a la del líquido aceitoso que se usa. Además, es preferente que se seleccione una resina matriz que tenga una tensión superficial crítica mayor que la tensión superficial del líquido aceitoso. La razón para ello es la siguiente. Se considera que en el momento de contacto con el líquido acuoso, se forma la película líquida delgada 4 del líquido aceitoso sobre la superficie de la resina matriz. Por lo tanto, cuando la resina matriz tiene una tensión superficial crítica más alta, las gotitas 3 formadas en la superficie interna 1 se comprimen y se extienden para transformarse fácilmente en una capa líquida.

55 Desde el punto de vista, es preferente en la presente invención que la resina de matriz y la resina dispersa se seleccionen entre resinas de olefina. Es particularmente preferente que se seleccione una resina de etileno tal como polietileno o un copolímero basado en etileno como la resina matriz y se seleccione una resina de propileno tal como propileno o un copolímero basado en polipropileno como la resina dispersa.

60 Para distribuir de manera desigual la resina dispersa 5 en la vecindad de la superficie interna 1, es más adecuado que la resina matriz y la resina dispersa se usen en la proporción en masa de:  
resina matriz: resina dispersa = 100:3 a 100:100, en particular, 100:5 a 100:50, y más particularmente, 100:10 a 100:30.

65 En un método alternativo para formar la superficie híbrida que se ha mencionado anteriormente, la superficie interna 1 se puede formar a partir de una composición de resina preparada usando la resina matriz y un aditivo orgánico sangrable que tenga una tensión superficial crítica menor que la de la resina matriz como las resinas para formar la

superficie interna 1 y mezclando en ella el líquido aceitoso que se ha mencionado anteriormente. Se requiere que el aditivo orgánico sangrable sea insoluble o poco soluble en el líquido aceitoso. Un ejemplo del aditivo orgánico sangrable que tiene tal naturaleza es una sal de metal de ácido graso que es sólida a temperatura ambiente.

5 Un ejemplo habitual de la sal de metal de ácido graso está formado por un ácido graso de C4-C22 y un metal tal como litio, magnesio, calcio, potasio y cinc. La sal de metal de ácido graso es insoluble o poco soluble en el líquido aceitoso y se puede usar después del ajuste apropiado de un modo tal que su tensión superficial crítica se haga más baja que la de la resina de matriz.

10 Cuando la superficie interna 1 se forma usando la composición de resina, un aditivo sangrable que tiene una tensión superficial crítica baja se distribuirá y se presentará de manera desigual en la superficie interna 1, formando de ese modo una superficie híbrida en la que la tensión superficial parcial no es uniforme. Dado que el líquido aceitoso sangra en la superficie híbrida, del mismo modo que el caso de la resina dispersa que se ha mencionado anteriormente, el líquido aceitoso se puede formar en forma de gotitas incluso cuando se usan una resina matriz y un aditivo orgánico sangrable que tienen una tensión superficial crítica menor que la de la resina matriz.

15 Para distribuir de manera desigual el aditivo sangrable en la vecindad de la superficie interna 1, es más adecuado que la resina matriz y el aditivo sangrable se usen en la proporción de masa de:  
resina matriz: resina dispersa = 100:0,03 a 100:2, en particular, 100:0,05 a 100:1, y más particularmente, 100:0,01 a 100:0,5.

De esta manera, las gotitas 3 del tamaño mencionado anteriormente pueden distribuirse con la densidad mencionada de manera eficaz en la superficie interna.

25 Supuestamente, cuando las gotitas 3 que se forman en la superficie interna 1 entran en contacto con el líquido acuoso, las gotitas 3 se comprimen y se extienden para formar una capa del líquido aceitoso parcial o completamente sobre el artículo moldeado hueco. Para mantener estable la capa del líquido aceitoso después del contacto con el líquido acuoso, como una propiedad superficial de la superficie interna 1, de forma específica, se establece un ángulo de contacto de aceite en agua de no más de 40°. Si el ángulo de contacto del aceite en el agua es elevado (por ejemplo, 90° o más), la capa del líquido aceitoso en el líquido acuoso se desestabilizaría y, de ese modo, la capa líquida se despegaría para perder su capacidad. Por esta razón, para que la resina constituya la superficie interna 1, es preferente la selección de una combinación de una resina matriz y una resina dispersa para hacer que el ángulo de contacto del aceite en agua sea 40° o menos. Para la combinación, se utilizan la resina de etileno que se ha mencionado anteriormente y la resina de propileno selectivamente.

35 En la presente invención, se puede mezclar partículas finas como un aditivo rugoso en la composición de resina para formar la superficie interna que incluye el líquido aceitoso que se ha mencionado anteriormente. Es decir, al mezclar con antelación una cantidad apropiada de partículas finas, la superficie interna 1 tiene una rugosidad adecuada, que es eficaz para prevenir la caída de las gotitas 3.

40 Las partículas finas que se usan como aditivo rugoso son partículas que tienen un diámetro medio de partícula de no más de 20 nm basado en el volumen medido mediante un método de difracción/dispersión láser, por ejemplo. Algunos ejemplos habituales de los mismos incluyen: partículas de óxidos metálicos tales como óxido de titanio, alúmina y sílice; partículas finas de carbonatos que contienen carbono, tales como carbonato de calcio y negro de humo; y partículas finas orgánicas formadas por partículas de silicona o similares, tales como poli-metacrilato de metilo, polietileno y poliorganosilsesquioxano. Se pueden hidrofobizar con un agente de acoplamiento de silano, aceite de silicona y similares. Por lo general, la cantidad de partículas finas que se usa como aditivo rugoso es de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes en masa por 100 partes en masa de resina termoplástica (cantidad total de resina matriz y resina dispersa) para la formación de la superficie interna.

50 <Estructura de la capa del artículo moldeado hueco>

El artículo moldeado hueco de la presente invención puede tener una estructura monocapa formada a partir de una composición de resina mezclada con un líquido aceitoso que forma la superficie interna, o puede tener una estructura de múltiples capas en la que se lamina una capa adicional debajo de la capa de resina de la superficie interna que forma la superficie interna 1, siempre que se forme la superficie interna 1 con las gotitas 3 que se han mencionado anteriormente distribuidas sobre la misma.

60 En particular, en la presente invención, el líquido aceitoso que forma las gotitas 3 se mezcla en la capa de resina de la superficie interna que forma la superficie interna 1. A la luz de esto, es preferente formar una estructura de múltiples capas disponiendo la capa de prevención de la difusión de líquido debajo de la capa de la superficie interna, con el fin de controlar la cantidad de sangrado del líquido aceitoso sobre la superficie interna 1 y también formar de manera estable las gotitas 3 del tamaño que se ha mencionado anteriormente con la densidad de distribución que se ha mencionado anteriormente.

65 El material de la capa de prevención de la difusión de líquido no se limita de forma particular, siempre que sea capaz

de evitar la penetración y la difusión de un líquido y sea adecuado para moldear el artículo moldeado hueco. Puede ser una lámina delgada de metal o una película de deposición de vapor de metal, o se puede formar a partir de un material inorgánico tal como vidrio y cerámica. Puede ser una película de deposición de carbono de tipo diamante (DLC), o se puede formar a partir de un material orgánico tal como una resina termoendurecible y una resina termoplástica. Por lo general, está formado a partir de un material orgánico, en particular una resina termoplástica, ya que es difícil moldear un artículo moldeado hueco a partir de una capa de prevención de la difusión de líquido formada por un material inorgánico.

En lo que respecta a la resina termoplástica que se usa para formar la capa de prevención de la difusión de líquido, se usa una resina termoplástica que tiene una densidad no menor de 1,00 g/cm<sup>3</sup> y una temperatura de transición vítrea (Tg) no menor de 35 °C o una resina termoplástica que tiene una cristalinidad de no menos de 0,5. Es decir, la resina termoplástica es densa y aparentemente la migración y la difusión de líquido en la resina se pueden limitar considerablemente, y de ese modo, la permeación y la difusión del líquido aceitoso se puede inhibir de forma eficaz. Por ejemplo, si la resina tiene una densidad y una temperatura de transición vítrea (Tg) que son más bajas que los intervalos que se han mencionado anteriormente, la capa de prevención de la difusión de líquido se convertiría en una capa suelta con una capacidad inferior para limitar la migración y la difusión del líquido, lo que dificultaría la prevención eficaz de la penetración y la difusión del líquido. Cuando la cristalinidad de la resina es inferior a 0,5, la resina tendría menos componentes cristalinos para limitar la migración y la difusión del líquido en la resina, es decir, la capacidad de limitación se reduciría, lo que dificultaría la prevención eficaz de la permeación y la difusión del líquido.

Es preferente que la capa de prevención de la difusión de líquido formada a partir del material orgánico tenga un espesor de no menos de 2 mm, por ejemplo, y en particular en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 80 mm. Si la capa es demasiado delgada, la capacidad para prevenir la difusión del líquido se puede volver insatisfactoria. Si la capa es demasiado gruesa, el grosor del artículo moldeado hueco puede aumentar más de lo necesario, lo que no aporta ninguna ventaja de coste.

En la presente invención, la resina termoplástica que tiene la densidad que se ha mencionado anteriormente y la temperatura de transición vítrea (Tg) no se limita de forma particular. Algunos ejemplos habitualmente preferentes incluyen: resinas de barrera de gas tales como copolímero de etileno-alcohol vinílico (producto saponificado de copolímero de etileno-acetato de vinilo), poliamida alifática, poliamida aromática y poliolefina cíclica; poliésteres tales como tereftalato de polietileno y polímero de cristal líquido; y policarbonato. Por ejemplo, cuando la capa de prevención de la difusión de líquido está formada por dicha resina de barrera de gas, la capa de prevención de la difusión de líquido se puede impartir también con una propiedad de protección de gas para evitar la penetración de un gas tal como oxígeno. En particular, en el caso de hacer el artículo moldeado hueco como un recipiente, es extremadamente ventajoso ya que se puede evitar la oxidación del contenido. Entre ellos, el copolímero de etileno-alcohol vinílico exhibe una propiedad de barrera al oxígeno particularmente excelente y, de ese modo, es el más preferente.

Algunos ejemplos preferentes del copolímero de etileno-alcohol vinílico son los productos saponificados de los copolímeros obtenidos por saponificación de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo que tienen un contenido de etileno de un 20 a un 60 % en moles y, de forma específica, de un 25 a un 50 % en moles para tener un grado de saponificación no inferior a un 96 % en moles y, de forma específica, no inferior a un 99 % en moles. A partir de ellos, se puede seleccionar y usar un copolímero de etileno-alcohol vinílico que tenga una densidad y una temperatura de transición vítrea (Tg) que se encuentren en los intervalos anteriores.

Cada una de las resinas de barrera de gas que se han mencionado anteriormente se puede usar sola, o se pueden mezclar una poliolefina tal como polietileno y la resina de barrera de gas para formar una capa de prevención de la difusión de líquido siempre que la densidad y la temperatura de transición vítrea (Tg) estén dentro de los intervalos que se han mencionado anteriormente.

Cuando se usa una resina de barrera de gas como se ha descrito anteriormente como la capa de prevención de la difusión de líquido, es preferente que se proporcione una capa de resina adhesiva adyacente a la capa de prevención de la difusión de líquido para mejorar la adherencia con la capa de resina de la superficie interna que tiene la superficie interna 1 mencionada anteriormente y para evitar la deslaminación. De esta manera, la capa de prevención de la difusión de líquido se puede adherir y fijar a la resina de la superficie interna. La resina adhesiva que se usa para formar la capa de resina adhesiva se conoce por sí misma y, por ejemplo, es una resina que contiene de 1 a 100 meq/100g, en particular de 10 a 100 meq/100g de grupo carbonilo (>C=O) en la cadena principal o en la cadena lateral. Algunos ejemplos específicos que se usan como la resina adhesiva incluyen: resinas de olefina modificadas por injerto con un ácido carboxílico tal como ácido maleico, ácido itacónico y ácido fumárico, y su anhídrido, amida, éster o similares; un copolímero de ácido etileno-acrílico; un copolímero de olefina reticulado iónicamente; y un copolímero de etileno-acetato de vinilo. El grosor de la capa de resina adhesiva puede ser tal que se pueda obtener una fuerza adhesiva adecuada, y por lo general de 0,5 a 20 mm, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 mm.

Por lo general, la resina adhesiva también tiene una densidad, una temperatura de transición vítrea y una

cristalinidad dentro de los intervalos que se han mencionado anteriormente y, por lo tanto, puede servir como una capa de prevención de la difusión del líquido.

5 En la estructura de múltiples capas en la que se proporciona la capa de prevención de la difusión de líquido que se ha mencionado anteriormente debajo de la capa de resina de la superficie interna, se puede formar otra capa adicional sobre la capa de prevención de la difusión de líquido. Por ejemplo, una capa de superficie externa que se forma usando la resina termoplástica usada para formar la superficie interna 1 mencionada anteriormente se puede laminar de forma adecuada a través de la capa de resina adhesiva mencionada anteriormente. Además, se puede formar una capa reproducida que incluye una resina de desechos tales como las rebabas generadas durante la formación de este artículo moldeado hueco en el lado de la superficie exterior.

<Forma del artículo moldeado hueco>

15 El artículo moldeado hueco de la presente invención está formado mediante un medio de moldeo conocido por sí mismo, usando la composición de resina que se ha mencionado anteriormente para formar la superficie interna 1. La forma del artículo moldeado hueco puede variar. Desde el punto de vista de mantener las gotitas 3 de manera estable durante un período prolongado de tiempo y exhibir una excelente deslizabilidad con respecto a un líquido acuoso viscoso durante un período prolongado de tiempo, el artículo moldeado hueco se usa de forma extremadamente favorable como un recipiente para contener el líquido acuoso.

20 Tal recipiente se produce de la misma manera que en los métodos conocidos de forma convencional, excepto en que se usa la composición de resina que se ha mencionado anteriormente para formar una superficie interna.

25 Por ejemplo, se forma una preforma para un recipiente por extrusión (moldeo por extrusión) o inyección (moldeo por inyección) de una resina fundida (fusión de una resina de moldeo), y a continuación se suministra el fluido que se moldea mediante soplado en la preforma mantenido a una temperatura de moldeo por soplado determinada, mediante lo cual se conforma un recipiente.

30 La forma de la preforma varía según la forma prevista del recipiente. La preforma para el recipiente moldeado por soplado directo tiene forma de tubo. Para un recipiente con forma de botella, la parte que sirve como parte inferior del recipiente se pellizca y se cierra. Tal preforma se moldea por extrusión.

35 La Figura 3 muestra un recipiente vacío (recipiente moldeado por soplado directo para alimentos) inmediatamente después del moldeo, que se usa de forma favorable para contener un líquido acuoso particularmente viscoso.

40 Este recipiente vacío indicado con un número de referencia 10 tiene en su conjunto una parte 13 de boca provista de un tornillo o similar en la parte superior, y tiene una parte soplada (es decir, una parte estirada que incluye una parte del cuerpo y una parte inferior formada para el cierre la parte del cuerpo) que continúa hacia la parte de la boca 13. Las gotitas 3 del líquido aceitoso que se han mencionado anteriormente se forman en la superficie interna de la parte soplada.

45 En la parte superior de la parte de boca 13, se forma una parte de cierre 17 que cierra la parte de boca 13. En la parte de cierre 17, se forma un pequeño orificio 17a, de un modo tal que se suministra un fluido para soplar a través del pequeño orificio 17a durante el moldeo por soplado. El pequeño orificio 17a se comunica con el interior del contenedor vacío 10.

50 Es decir, las gotitas 3 que se han mencionado anteriormente se distribuyen en la superficie interna del recipiente vacío 10. El recipiente preparado de ese modo 10 se suministra a un usuario. Después de cortar la parte 17, se corta el recipiente con el contenido, y a continuación, se cierra la tapa en la parte de la boca para sellar herméticamente el recipiente a la venta.

55 El recipiente vacío 10 antes de llenarse con el contenido tiene la forma que se ha mencionado anteriormente para mantener el estado de esterilidad y evitar la entrada de una materia extraña, ya que, como se ha descrito anteriormente, es difícil esterilizar el interior del contenedor 10. Además, al utilizar aire estéril para el moldeo por soplado, es posible evitar que las bacterias incluidas en la atmósfera entren en la botella, y llevar a cabo una esterilización térmica al poner el líquido en contacto con la preforma calentada.

60 Como es comprensible a partir de la descripción anterior, el recipiente 10 moldeado por soplado directo preparado de ese modo puede mantenerse vacío durante un tiempo considerablemente largo antes de que se llene con contenido (líquido acuoso). En un recipiente convencional provisto de una capa líquida, la película de líquido puede caer durante el período prolongado de tiempo. Es decir, la capa líquida puede caer sobre el fondo (o sobre la parte de la boca), por lo que se puede perderse o degradar la excelente deslizabilidad cuando el recipiente se llena con el contenido.

65 Por el contrario, en la presente invención, dado que el líquido aceitoso que exhibe deslizamiento con respecto al líquido viscoso se distribuye en forma de gotitas, la caída de las gotitas se controla de forma eficaz incluso después

de que transcurra un período prolongado de tiempo desde el moldeo hasta el llenado, y de ese modo, se puede exhibir un excelente deslizabilidad.

5 Además, en la presente invención, el líquido aceitoso se mezcla en la composición de resina que forma la superficie interna, y de ese modo, se pueden formar las gotitas 3 en la superficie interna del recipiente vacío 10 incluso si la parte superior del recipiente vacío 10 está cerrada como se ha descrito anteriormente. Tales gotitas 3 no se pueden formar en el recipiente vacío 10 mediante un método de pulverización del líquido, por ejemplo.

10 El recipiente moldeado por soplado directo formado de acuerdo con la presente invención es extremadamente adecuado como recipiente para contener el líquido acuoso viscoso que se ha mencionado anteriormente. Incluso un líquido acuoso viscoso se puede descargar rápidamente inclinando o invirtiendo el recipiente, sin que se adhieran y se quede en la superficie interna del recipiente. El contenido se puede extraer con rapidez apretando el recipiente en la posición corporal.

## 15 Ejemplos

La presente invención se describirá a continuación haciendo referencia a ejemplos.

20 Los métodos para la medición de diversas características, propiedades físicas y similares que se llevan a cabo a continuación en los ejemplos y las resinas y similares que se usan para moldear los artículos moldeados huecos (recipientes) son los siguientes.

1. Observación microscópica de la superficie del artículo moldeado y evaluación del estado de distribución de las gotitas

25 Una muestra de 20 mm x 40 mm se cortó de una parte del cuerpo de un recipiente de múltiples capas como artículo moldeado hueco que tiene una capacidad de 500 g producido mediante un método descrito posteriormente, y se observó el estado de la superficie en el lado de la superficie interna de la muestra con un microscopio digital (VHX-1000, fabricado por KEYENCE CORPORATION Ltd.), y se tomaron las imágenes.

30 El estado de distribución de las gotitas se analizó basándose en las imágenes obtenidas, utilizando Image-Pro Plus (Ver. 5.0.2.9, fabricado por Media Cybernetics, Inc.) como software de análisis de imágenes. Para los elementos de análisis, se determinaron los tamaños circulares equivalentes (diámetros circulares equivalentes) de las gotitas respectivas formadas en la superficie, y se evaluó el estado de distribución (tamaño, densidad) por 1 cm<sup>2</sup>.

35 2. Observación de la forma del líquido aceitoso sobre la superficie del artículo moldeado por medio de un interferómetro blanco

40 Se cortó una muestra de 20 mm x 20 mm de la parte del cuerpo del recipiente de múltiples capas, artículo moldeado hueco que tiene una capacidad de 500 g producido mediante el método descrito posteriormente, y la forma de la superficie del artículo moldeado se midió usando un perfilador de superficie sin contacto (NewView 7300, fabricado por Zygo Corporation). Para la medición y el análisis de la imagen, se utilizó MetroPro (Ver. 9.1.4 de 64 bits) como aplicación.

45 La medición se llevó a cabo para un intervalo de 1,4 mm x 1,05 mm para observar una imagen tridimensional del líquido.

3. Evaluación de la propiedad de acumulación en el fondo

50 Un recipiente de múltiples capas como un artículo moldeado hueco que tiene una capacidad de 500 g producido mediante el método que se describe posteriormente se almacenó durante un período predeterminado de tiempo en un estado erguido en un ambiente a 22 °C, 60 % de HR. Después del almacenamiento durante el período de tiempo predeterminado, se observó de forma cuidadosa el fondo del recipiente para evaluar si se había producido acumulación (acumulación líquida) del líquido aceitoso. Los criterios de evaluación son los siguientes.

55 o: No se encontró acumulación de líquido.

X: Se encontró acumulación de líquido.

4. Prueba de cantidad restante de contenido

60 El recipiente de múltiples capas como un artículo moldeado hueco que tiene una capacidad de 500 g producido mediante el método que se describe posteriormente se llenó con una salsa (salsa Otafuku-okonomi (salsa para Okonomiyaki o pizza japonesa), fabricada por OTAFUKU SAUCE Co., Ltd.) a temperatura ambiente. Después del llenado, se unió un tapón a la parte de boca del recipiente, y se exprimieron 400 g del contenido a temperatura ambiente, y a continuación, se invirtió la botella y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 30 minutos.

65 Más tarde, mientras se mantenía el recipiente en el estado invertido, la operación de compresión se repitió cada

## ES 2 760 540 T3

2 minutos y se midió el peso (total del peso del contenido restante y el peso del contenedor) después de 10 minutos. Después de la medición, los contenidos restantes dentro del recipiente se eliminaron con agua y se midió el peso del recipiente para calcular la diferencia en los pesos, determinando de ese modo la cantidad restante. Cuanto menor es la cantidad restante, mayor es la deslizabilidad de la superficie interna del recipiente. Es favorable una cantidad de 5 g menos.

- 5 <Líquido aceitoso para formar gotitas>
- 10 Triglicérido de ácidos grasos de cadena media (MCT)  
Tensión superficial: 29 mN/m (23 °C)  
Viscosidad: 33,8 mPa·s (23 °C)  
Punto de ebullición: 210 °C o superior  
Punto de inflamación: 242 °C (valor de referencia)
- 15 La tensión superficial se midió a 23 °C utilizando un sistema de análisis de interfaz sólido-líquido DropMaster 700 (fabricado por Kyowa Interface Science Co., Ltd.). El valor de la densidad del líquido requerido para la medición de la tensión superficial se midió a 23 °C usando un medidor de densidad/gravedad específica DA-130 (fabricado por Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.).
- 20 Además, el valor de la viscosidad se midió a 23 °C utilizando un viscosímetro de vibración de diapason SV-10 (fabricado por A&D Company Ltd.).
- <Resina para la capa más interna y aditivo sangrable>
- 25 Polietileno de baja densidad (LDPE)  
Densidad: 0,922 g/cm<sup>3</sup>  
Tensión superficial crítica: 31 mN/m
- 30 Polipropileno (PP)  
Densidad: 0,900 g/cm<sup>3</sup>  
Tensión superficial crítica: 29 mN/m
- 35 Copolímero de olefina cíclica  
Tensión superficial crítica: 31 mN/m o más Estearato de calcio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)  
Tensión superficial crítica: 28 mN/m
- 40 <Resina para formar la capa de prevención de la difusión de líquido>  
Copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH)
- 45 Densidad: 1,20 g/cm<sup>3</sup>  
Tg: 60 °C  
<Resina para formar la capa adhesiva>
- 50 Polietileno modificado con anhídrido maleico  
<Sustrato>
- 55 Polipropileno (PP)  
Densidad: 0,900 g/cm<sup>3</sup>  
<Resina para formar la capa externa>
- 60 Polipropileno (PP)  
Densidad: 0,900 g/cm<sup>3</sup>  
Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)  
Densidad: 0,905 g/cm<sup>3</sup>
- 65 <Ejemplo 1>

Se preparó una composición de resina que comprendía polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP) y triglicérido de ácido graso de cadena media (MCT) como la resina que forma la capa más interna. La proporción de masa de los componentes en esta composición de resina fue LDPE/PP/MCT = 100/10,3/4,6.

5 Se preparó polietileno modificado con anhídrido málico como resina para formar la capa adhesiva, y se preparó el copolímero de etileno-alcohol vinílico como resina para formar la capa de prevención de difusión de líquido.

10 Además, se preparó polipropileno (PP) como resina para formar la capa de sustrato, y se preparó una composición de resina que comprende polipropileno (PP) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) (PP/LLDPE = 100/17,6 en proporción de masa) como la resina para formar la capa externa.

15 Se produjo un recipiente de múltiples capas como un artículo moldeado hueco con una capacidad de 500 g y un peso de 24 g mediante: alimentación, en una extrusora de 40 mm, de la resina que forma la capa más interna, en una extrusora A de 30 mm, la resina que forma la capa adhesiva, en una extrusora B de 30 mm, el copolímero de etileno-alcohol vinílico como resina que forma la capa de prevención de la difusión del líquido, en una extrusora C de 30 mm, la resina que forma la capa adhesiva, en una extrusora de 50 mm, la resina que forma la capa de sustrato, y en una extrusora C de 30 mm, la resina que forma la capa externa; extrusión de un parison fundido desde un cabezal de troquel de múltiples capas calentado a una temperatura de 210 °C; y llevando a cabo un moldeo por soplado directo a una temperatura de molde de metal de 24 °C.

La constitución de la capa de resina en la posición distanciada en 60 mm del fondo del recipiente de múltiples capas es la siguiente.

25 Capa interna (130) / capa adhesiva (30) /  
capa de prevención de la difusión de líquido (40) /  
capa adhesiva (20) / capa de sustrato (320) /  
capa externa (60)

30 Aquí, el valor entre paréntesis indica el grosor de cada una de las capas (unidad: mm, del mismo modo en lo sucesivo en el presente documento).

El recipiente producido de ese modo se usó para llevar a cabo una observación microscópica de la superficie del artículo moldeado, una evaluación del estado de la distribución de las gotitas, una evaluación de la propiedad de la acumulación en el fondo y una prueba de contenido restante. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

### 35 <Ejemplo 2>

Se preparó una composición de resina que comprendía polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP) y triglicérido de ácido graso de cadena media (MCT) como la resina que forma la capa más interna. La proporción en masa de los componentes en esta composición de resina fue LDPE/PP/MCT = 100/14,5/6,0.

Se produjo un recipiente de múltiples capas como un artículo moldeado hueco de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó la resina mencionada anteriormente para formar la capa más interna.

45 La constitución de la capa de resina de este recipiente es la siguiente.

50 Capa interna (130) / capa adhesiva (30) /  
capa de prevención de la difusión de líquido (40) /  
capa adhesiva (20) / capa de sustrato (320) /  
capa exterior (60)

El recipiente producido de ese modo se usó para llevar a cabo una observación microscópica de la superficie del artículo moldeado, una evaluación del estado de la distribución de las gotitas, una evaluación de la propiedad de la acumulación en el fondo y una prueba de contenido restante. Los resultados se resumen en la Tabla 1. Una imagen de la superficie del artículo moldeado en la observación microscópica se muestra en la Figura 4(a).

### 55 <Ejemplo 3>

Se preparó una composición de resina que comprendía polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP) y triglicérido de ácido graso de cadena media (MCT) como la resina que forma la capa más interna. La proporción en masa de los componentes en esta composición de resina fue LDPE/PP/MCT = 100/17,5/7,5.

Se produjo un recipiente de múltiples capas como un artículo moldeado hueco de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó la resina mencionada anteriormente para formar la capa más interna.

65 La constitución de la capa de resina de este recipiente es la siguiente.

Capa interna (130) / capa adhesiva (30) /

capa de prevención de la difusión de líquido (40) /  
 capa adhesiva (20) / capa de sustrato (320) /  
 capa externa (60)

5 El recipiente producido de ese modo se usó para llevar a cabo una observación microscópica de la superficie del artículo moldeado, una evaluación del estado de la distribución de las gotitas, una observación de la forma del líquido aceitoso en la superficie del artículo moldeado por medio de un interferómetro blanco, una evaluación de la propiedad de la acumulación en el fondo y una prueba de contenido restante. Los resultados se resumen en la Tabla 1. Los resultados de la observación de la forma del líquido aceitoso en la superficie del artículo moldeado por medio del interferómetro blanco se muestran en la Figura 5(a).

**<Ejemplo 4>**

15 Se preparó una composición de resina que comprendía polietileno de baja densidad (LDPE), estearato de calcio (StCa) y triglicérido de ácido graso de cadena media (MCT) como la resina que forma la capa más interna. La proporción en masa de los componentes en esta composición de resina fue LDPE/StCa/MCT = 100/0,03/4,1.

20 Se produjo un recipiente de múltiples capas como un artículo moldeado hueco de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó la resina mencionada anteriormente para formar la capa más interna.

El recipiente de múltiples capas producido de ese modo se usó para llevar a cabo una evaluación de la propiedad de acumulación en el fondo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

**<Ejemplo 5>**

25 Se preparó una composición de resina que comprendía polietileno de baja densidad (LDPE), estearato de calcio (StCa) y triglicérido de ácido graso de cadena media (MCT) como la resina que forma la capa más interna. La proporción en masa de los componentes en esta composición de resina fue LDPE/StCa/MCT = 100/0,18/4,1.

30 Se produjo un recipiente de múltiples capas como un artículo moldeado hueco de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó la resina mencionada anteriormente para formar la capa más interna.

35 El recipiente de múltiples capas producido de ese modo se usó para llevar a cabo una evaluación de la propiedad de acumulación en el fondo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

**<Ejemplo 6>**

40 Se preparó una composición de resina que comprendía polietileno de baja densidad (LDPE), estearato de calcio (StCa) y triglicérido de ácido graso de cadena media (MCT) como la resina que forma la capa más interna. La proporción en masa de los componentes en esta composición de resina fue LDPE/StCa/MCT = 100/0,20/4,1.

Se produjo un recipiente de múltiples capas como un artículo moldeado hueco de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó la resina mencionada anteriormente para formar la capa más interna.

45 El recipiente de múltiples capas producido de ese modo se usó para llevar a cabo una evaluación de la propiedad de acumulación en el fondo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

**<Ejemplo comparativo 1>**

50 Se preparó una composición de resina que comprendía polietileno de baja densidad (LDPE) y triglicérido de ácido graso de cadena media (MCT) como la resina que forma la capa más interna. La proporción en masa de los componentes en esta composición de resina fue LDPE/MCT = 100/5,3.

55 Se produjo un recipiente de múltiples capas como un artículo moldeado hueco de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó la resina mencionada anteriormente para formar la capa más interna.

La constitución de la capa de resina de este recipiente es la siguiente.

60 Capa interna (130) / capa adhesiva (30) /  
 capa de prevención de difusión la de líquido (40) /  
 capa adhesiva (20) / capa de sustrato (320) /  
 capa exterior (60)

65 El recipiente de múltiples capas producido de ese modo se usó para llevar a cabo una observación microscópica de la superficie del artículo moldeado, una evaluación del estado de distribución de las gotitas, una evaluación de la propiedad de acumulación en el fondo y una prueba de contenido restante. Los resultados se resumen en la Tabla 1. En la observación microscópica, no se observó ninguna gotita en la superficie del artículo moldeado.

<Ejemplo comparativo 2>

5 Una composición de resina que comprendía polietileno de baja densidad (LDPE), un copolímero de olefina cíclica (COC) y triglicérido de ácidos grasos de cadena media (MCT) se preparó como la resina que forma la capa más interna. La proporción en masa de los componentes en esta composición de resina fue LDPE/COC/MCT = 100/10,3/4,6.

10 Se produjo un recipiente de múltiples capas como un artículo moldeado hueco de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó la resina mencionada anteriormente para formar la capa más interna.

La constitución de la capa de resina de este recipiente es la siguiente.

15 Capa interna (100) / capa adhesiva (20) /  
capa de prevención de la difusión de líquido (30) /  
capa adhesiva (20) / capa de sustrato (410) /  
capa exterior (60)

20 El recipiente de múltiples capas producido de ese modo se usó para llevar a cabo una observación microscópica de la superficie del artículo moldeado, una evaluación del estado de distribución de las gotitas, una evaluación de la propiedad de acumulación en el fondo y una prueba de contenido restante. Los resultados se resumen en la Tabla 1. En la observación microscópica, no se observó ninguna gotita en la superficie del artículo moldeado.

<Ejemplo comparativo 3>

25 Se preparó una composición de resina que comprendía polietileno de baja densidad (LDPE), un copolímero de olefina cíclica (COC) y triglicérido de ácido graso de cadena media (MCT) como la resina que forma la capa más interna. La proporción en masa de los componentes en esta composición de resina fue LDPE/COC/MCT = 100/14,5/6,0.

30 Se produjo un recipiente de múltiples capas como un artículo moldeado hueco de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó la resina mencionada anteriormente para formar la capa más interna.

La constitución de la capa de resina de este recipiente es la siguiente.

35 Capa interna (100) / capa adhesiva (20) /  
capa de prevención de la difusión de líquido (30) /  
capa adhesiva (20) / capa de sustrato (410) /  
capa exterior (60)

40 El recipiente de múltiples capas producido de ese modo se usó para llevar a cabo una observación microscópica de la superficie del artículo moldeado, una evaluación del estado de distribución de las gotitas, una observación de la forma del líquido aceitoso en la superficie del artículo moldeado por medio de un interferómetro blanco, una evaluación de la propiedad de acumulación en el fondo y una prueba de contenido restante. Los resultados se resumen en la Tabla 1. Una imagen de observación microscópica de la superficie del artículo moldeado se muestra en la Figura 4(b), donde no se observó ninguna gotita de líquido en la superficie. El resultado de la observación de la forma del líquido aceitoso sobre el artículo moldeado por medio del interferómetro blanco se muestra en la Figura 5(b).

<Ejemplo comparativo 4>

50 Se preparó una composición de resina que comprendía polietileno de baja densidad (LDPE) y polipropileno (PP) como la resina que forma la capa más interna. La proporción en masa de los componentes en esta composición de resina fue LDPE/PP = 100/11,1.

55 Se produjo un recipiente de múltiples capas como un artículo moldeado hueco de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó la resina mencionada anteriormente para formar la capa más interna.

En este recipiente de múltiples capas, no se usó ningún líquido aceitoso para el material de la capa interna, y de ese modo, no había líquido presente en la superficie interna.

60 La constitución de la capa de resina de este recipiente es la siguiente.

65 Capa interna (100) / capa adhesiva (20) /  
capa de prevención de la difusión de líquido (20) /  
capa adhesiva (20) / capa de sustrato (370) /  
capa exterior (80)

El recipiente de múltiples capas producido de ese modo se usó para llevar a cabo una prueba de contenido restante.

## ES 2 760 540 T3

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1					
	Componente del material de la superficie interna (partes en masa)				
	LDPE	PP	StCa	COC	MCT
Ej. 1	100	10,3			4,6
Ej. 2	100	14,5			6,0
Ej. 3	100	17,5			7,5
Ej. 4	100		0,03		4,1
Ej. 5	100		0,18		4,1
Ej. 6	100		0,20		4,1
Ej. Comp. 1	100				5,3
Ej. Comp. 2	100			10,3	4,6
Ej. Comp. 3	100			14,5	6,0
Ej. Comp. 4	100	11,1			

Tabla 1 (continuación)														
	Distribución del estado del líquido aceitoso	Densidad de gotitas (número/cm <sup>2</sup> )						Evaluación de la propiedad de acumulación en el fondo						Prueba de cantidad restante g
		* 1	*2	*3	*4	*5	Total	10 días	15 días	20 días	29 días	38 días	49 días	
Ej. 1	Gotita	74	86	34	11	6	211	-	O	-	O	-	O	3,3
Ej. 2	Gotita	69	180	86	40	3	378	-	O	-	O	-	O	1,4
Ej. 3	Gotita	69	245	69	20	11	414	-	O	-	O	-	O	0,7
Ej. 4	Gotita	-	-	-	-	-	-	-	-	O	-	-	O	-
Ej. 5	Gotita	-	-	-	-	-	-	-	-	O	-	-	O	-
Ej. 6	Gotita	-	-	-	-	-	-	-	-	O	-	-	O	-
Ej. Comp. 1	Capa	-	-	-	-	-	-	x	-	x	-	-	-	1,1
Ej. Comp. 2	Capa	-	-	-	-	-	-	O	-	x	-	x	-	1,8
Ej. Comp. 3	Capa	-	-	-	-	-	-	x	-	x	-	x	-	2,5
Ej. Comp. 4	Ninguna	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,8
*1 Tamaño circular equivalente: no menos de 25 mm y menos de 50 mm														
*2 Tamaño circular equivalente: no menos de 50 mm y menos de 100 mm														
*3 Tamaño circular equivalente: no menos de 100 mm y menos de 150 mm														
*4 Tamaño circular equivalente: no menos de 150 mm y menos de 200 mm														
*5 Tamaño circular equivalente: no menos de 200 mm y menos de 300 mm														

- 5 En la Tabla 1 se muestra que la forma del líquido aceitoso en la superficie interna del artículo moldeado hueco (recipiente de múltiples capas) fue similar a una gota (gotita) en los Ejemplos 1 a 3 en los que los materiales de la superficie interna incluyeron LDPE como la resina matriz, PP como la resina dispersa y MCT como el líquido aceitoso, y en los Ejemplos 4 a 6 en los que los materiales de la superficie interna incluyeron LDPE como la resina matriz, StCa como el aditivo orgánico sangrable y MCT como el líquido aceitoso.

5 Por otro lado, la forma del líquido aceitoso en la superficie interna del artículo moldeado hueco fue similar a una capa (capa líquida) en el Ejemplo comparativo 1 en el que el material de la superficie interna incluyó LDPE como la resina matriz y MCT como el aceite líquido y en los Ejemplos comparativos 2 y 3 en los que los materiales de la superficie interna incluyeron LDPE como la resina matriz, COC como la resina dispersa y MCT como el líquido aceitoso. Por lo tanto, es comprensible que los Ejemplos comparativos se diferencien de la presente invención en la forma del líquido aceitoso.

10 Cuando se usó un copolímero de olefina cíclica (COC) que tiene una tensión superficial mayor que la de la resina de matriz (LDPE) como la resina dispersa, no se formó ninguna gota.

15 Por otro lado, cuando la resina dispersada fue polipropileno (PP) que tenía una tensión superficial inferior a la de la resina matriz (LDPE) y el aditivo orgánico sangrable fue estearato de calcio (StCa), se formaron gotitas. Esto indica que es necesario, para la formación de gotitas, que esté dispersa en la resina matriz una sustancia que tiene una tensión superficial menor que la resina matriz.

20 Los resultados de la evaluación de la propiedad de acumulación en el fondo en la Tabla 1 muestran que no se generó acumulación en el fondo incluso después de 49 días en los Ejemplos 1 a 6 en los que el líquido aceitoso estaba presente en forma de gotitas, mientras que se generó acumulación en el fondo después de 20 días en los Ejemplos comparativos 1 a 3 en los que el líquido aceitoso estaba presente en forma de una capa líquida. Por lo tanto, es comprensible que la acumulación en el fondo se pueda prevenir de manera eficaz al proporcionar el líquido aceitoso en forma de gotitas.

25 A partir de los resultados de las pruebas de cantidad restante de contenido en los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos comparativos 1 a 4, se extrae la siguiente conclusión.

30 En el Ejemplo comparativo 4 en el que no había líquido aceitoso en la superficie interna, la cantidad restante fue de 12,8 g, mientras que en los Ejemplos 1 a 3 y en los Ejemplos comparativos 1 a 3 en los que el líquido aceitoso estaba presente en la superficie interna, la cantidad restante fue de 5 g o menos. Es decir, la deslizabilidad de la salsa como líquido acuoso mejoró drásticamente, y es comprensible que incluso en los Ejemplos 1 a 3 en los que está presente el líquido aceitoso en forma de gotas, se pueda reducir la cantidad restante.

35 Además, los resultados de la evaluación del estado de distribución de las gotitas en los Ejemplos 1 a 3 indican que cuanto mayor es la densidad de distribución de las gotitas, más tiende a reducirse la cantidad restante, lo que sugiere que el ajuste de la densidad de distribución de las gotitas es eficaz para la reducción de la cantidad restante.

40 Es evidente a partir de los resultados de la observación microscópica y la observación de la forma del líquido aceitoso por medio del interferómetro blanco, mostrados en la presente invención en la Figura 4(a) y la Figura 5(a), que el líquido aceitoso está presente en forma de gotitas en la superficie interna del artículo moldeado, que evidentemente es diferente del líquido aceitoso presente en forma de una capa líquida como se muestra en la Figura 4(b) y la Figura 5(b) en el Ejemplo comparativo.

Explicaciones de letras o numerales:

45 1: superficie interna del artículo moldeado hueco  
 3: gotita  
 5: resina dispersa  
 10: recipiente vacío  
 13: parte de la boca  
 50 15: parte moldeada por soplado  
 17: parte de cierre.

**REIVINDICACIONES**

1. Un artículo moldeado hueco que incluye una capa de resina que forma una superficie interna, en la que se distribuyen gotitas de un líquido aceitoso sobre una superficie de la capa de resina,  
5 en el que la superficie de la capa de resina está formada por la resina matriz y un material que tiene una tensión superficial crítica inferior en comparación con la resina matriz,  
en el que dicho material es una resina dispersa o un aditivo orgánico sangrable, y  
en el que el artículo moldeado hueco es una botella moldeada por soplado directo que tiene una parte de boca cerrada.  
10
2. El artículo moldeado hueco de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las gotitas tienen un diámetro circular equivalente en el intervalo de 25 a 500 mm.
3. El artículo moldeado hueco de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las gotitas están distribuidas con una  
15 densidad de 100 a 1000 número/cm<sup>2</sup>.
4. El artículo moldeado hueco de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el líquido aceitoso está mezclado en la capa de resina.
- 20 5. El artículo moldeado hueco de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina matriz es una resina de etileno y el material es una resina dispersa que es una resina de propileno.
6. El artículo moldeado hueco de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina matriz es una resina de etileno y el material es un aditivo orgánico sangrable que es una sal de metal de ácido graso.  
25
7. Uso del artículo moldeado hueco de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se pone en contacto un líquido acuoso con la superficie de la capa de resina que forma la superficie interna, en un estado donde las gotitas se distribuyen sobre la superficie de la capa de resina que forma la superficie interna.

Fig. 1

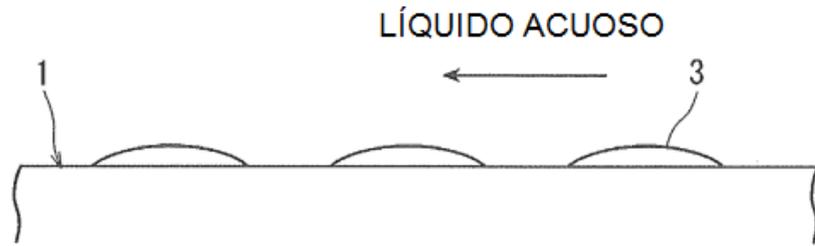


Fig. 2

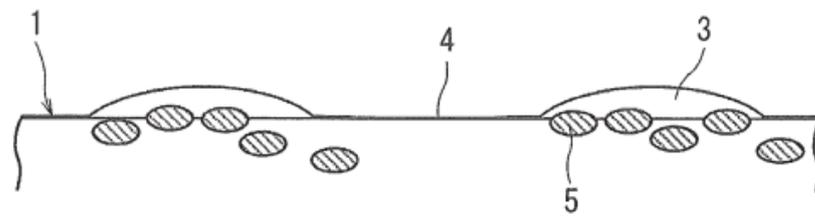


Fig. 3

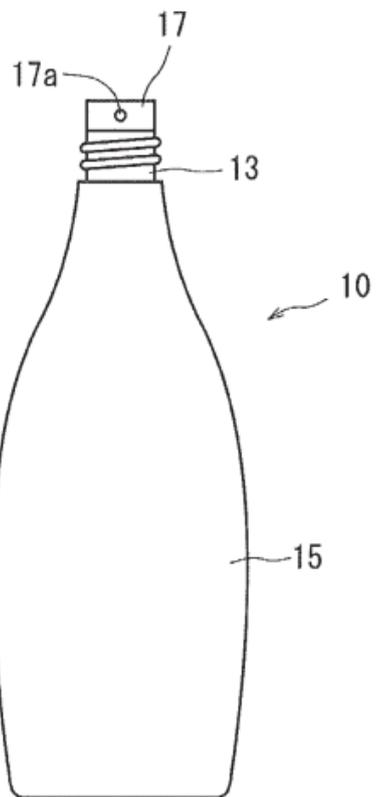


Fig. 4

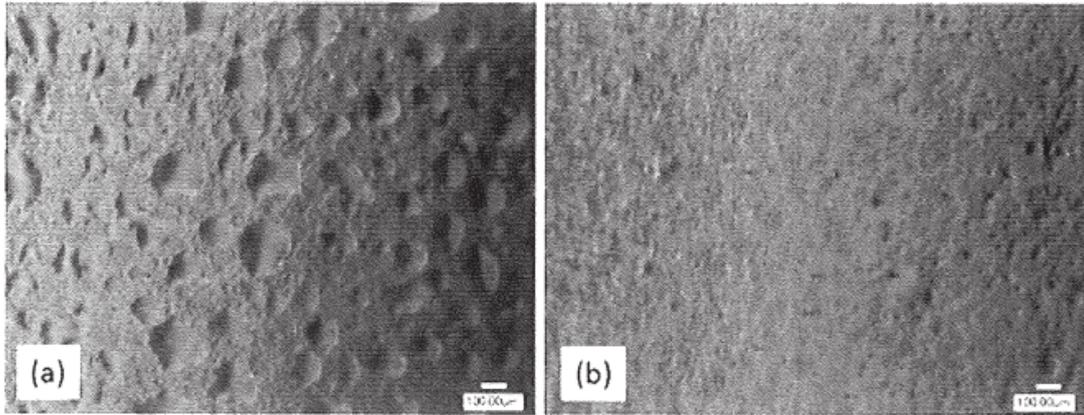


Fig. 5

