(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 787 279**

(51) Int. Cl.:
B29C 49/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.01.2017** **PCT/US2017/013710**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.07.2017** **WO17127343**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2017** **E 17705197 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020** **EP 3405327**

(54) Título: **Artículo con efectos visuales**

(30) Prioridad:

18.01.2016 US 201662279837 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.10.2020

(73) Titular/es:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)
One Procter and Gamble Plaza
Cincinnati, OH 45202, US

(72) Inventor/es:

AGERTON, MARK, LEWIS;
MAMAK, MARC, ANDREW y
MCDANIEL, JOHN, ANDREW

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 787 279 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 con efectos visuales

Campo técnico

La presente invención se refiere a un proceso para moldear por soplado un artículo con efectos visuales, que tenga, por ejemplo, un exterior brillante y/u opaco, en donde el artículo tiene al menos una capa que comprende una resina termoplástica y un aditivo de alta viscosidad.

Antecedentes

Los recipientes fabricados con materiales termoplásticos como el tereftalato de polietileno (PET) se utilizan popularmente en diversos sectores, incluidos los de cosméticos, lavandería y alimentación. Para tales recipientes, un aspecto brillante o perlescente es particularmente atractivo para los usuarios y tiende a connotar un producto de calidad superior.

Hay varias formas de lograr un efecto perlescente. Por ejemplo, JP 2004-18629 de Fujitsu Limited describe el uso de partículas tales como mica perlescente, óxido de aluminio, dióxido de silicio y fibras de vidrio mezcladas con materiales termoplásticos para fabricar un recipiente perlescente. El efecto perlescente de tal recipiente se logra mediante la interferencia causada por las partículas añadidas cuando la luz pasa a través del artículo. Sin embargo, hay muchas razones por las que el uso de tales partículas no es deseable, incluyendo, por ejemplo: el efecto negativo que tienen tales partículas sobre la textura superficial y el brillo resultante; la generación de líneas de soldadura formadas cuando se encuentran frentes de fundición separados de un material termoplástico fundido; y el desgaste en componentes del extrusor. Además, es difícil lograr un recipiente monocapa con un efecto perlescente que tenga tanto una opacidad elevada como un brillo elevado, ya que el brillo superficial de forma general se reduce al aumentar la carga de pigmentos inorgánicos para lograr una opacidad elevada.

Se ha indicado la silicona para su uso en la formación de artículos termoplásticos. Tanto la US-5.708.084 de Dow Corning como la US-2008/0167597 de Playtex Products, Inc y la JP 2004-018629 de Fujitsu explican el uso de polímeros de silicona para mejorar la resistencia mecánica, mejorar la lubricidad de un artículo termoplástico y como una ayuda de procesamiento. US-8. 535.710 y US-8.859.067, ambas presentadas por la compañía Procter & Gamble, se basan en esto, utilizando silicona como aditivo en un material termoplástico para proporcionar una superficie exterior brillante para un artículo moldeado por soplado. El aditivo utilizado en US-8.535.710 y en US-8.859.067 es un fluido de siloxano que tiene una viscosidad no mayor que 1.000.000 cSt. Aun cuando esto proporciona un artículo con un exterior brillante y lustroso, la estética resultante no es uniforme por todo el artículo. Además, para mantener la integridad estructural del artículo, hay limitaciones en la cantidad de fluido de siloxano que puede utilizarse y, por lo tanto, en la ventaja visual que puede percibir un consumidor. US-2013/064999 A1 describe un artículo moldeado por soplado que tiene al menos una capa que comprende un 99,6 % de PET y un 0,4 % de aceite de silicona (PDMS) con una viscosidad de 1 m2/s (1.000.000 cSt), en donde hay una diferencia de 0,17 en el índice de refracción entre el PET y el aditivo de aceite de silicona.

También se ha utilizado silicona de elevado peso molecular (HMW) en la formación de diferentes artículos para mejorar la fabricación, por ejemplo, con mejor desprendimiento de los artículos de un molde de inyección, un tiempo de ciclo reducido debido a la capacidad de utilizar temperaturas de procesamiento más bajas, etc. Dow Corning se basa en ello en un capítulo llamado “Silicones in Industrial Applications” en el libro *Inorganic Polymers,* un libro de investigación avanzado publicado por Nova Science Publishers. Sin embargo, el uso de silicona HMW ha sido hasta ahora limitado, dado que se producen otros cambios en el material termoplástico al aumentar la cantidad de silicona HMW incluida.

Por tanto, sigue existiendo la necesidad de encontrar una mejor forma de proporcionar ventajas visuales a un recipiente al tiempo que se mantiene la integridad estructural.

Resumen

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un artículo moldeado por soplado, o una capa de un artículo moldeado por soplado que comprende una resina termoplástica, entre un 0,1 % y 20 % de un aditivo que tiene una viscosidad mayor que 1.000.000 cSt, en donde hay una diferencia en el índice de refracción de al menos 0,04 entre el aditivo y el material termoplástico.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método de moldeo por soplado de un artículo, que comprende las etapas de conformar una mezcla de moldeo por soplado que comprende una resina termoplástica y entre un 0,1 % y 20 % de un aditivo que tiene una viscosidad mayor que 1.000.000 cSt, en donde hay una diferencia en el índice de refracción de al menos 0,1 entre el aditivo y la resina termoplástica y moldear por soplado la mezcla del moldeo por soplado para formar un artículo.

La viscosidad relativamente elevada del aditivo garantiza que, cuando se añade a la resina termoplástica, las gotículas de aditivo forman dominios diferenciados dentro de la resina termoplástica en lugar de unirse entre sí para formar “charcos” del aditivo. Por lo tanto, el aditivo se dispersa bien por toda la resina termoplástica (en lugar de

acumularse en áreas particulares), lo que ayuda a mantener la integridad estructural del artículo. Además, dado que los dominios permanecen relativamente pequeños, permiten una mejor dispersión de la luz cuando pasa a través del artículo. Por último, la diferencia en el índice de refracción entre el aditivo y la resina termoplástica proporciona efectos visuales causados por la difracción/dispersión de la luz cuando pasa a través del artículo.

Aunque la presente invención puede utilizarse en una sola capa de un artículo de múltiples capas, el uso de esta combinación de resina termoplástica y aditivo de viscosidad elevada hace posible lograr un aspecto final complejo de opacidad, brillo y profundidad equilibrados en un artículo formado por una sola capa.

Preferiblemente, el artículo comprende de 0,5 % a 10 %, o más preferiblemente de 3 % a 5 % de aditivo.

El % de aditivo puede modificarse en función de los efectos visuales deseados en un artículo particular. Concretamente, la cantidad de aditivo puede optimizarse para garantizar la dispersión de luz y, por lo tanto, algún efecto visual, tal como la presencia de un aura y/o brillo, sin hacer que el artículo sea tan opaco que estos otros efectos visuales ya no sean perceptibles.

En una realización, el aditivo tiene una viscosidad no mayor que 50.000.000 cSt. Aunque, en teoría, podrían añadirse aditivos de mayor viscosidad al artículo descrito anteriormente, hay una probabilidad de que esto conlleve complejidades en la fabricación. Por ejemplo, el uso de un aditivo de mayor viscosidad puede requerir tiempos de permanencia más largos.

En una realización, el método para formar el artículo comprende, además, formar primero una mezcla maestra mezclando el aditivo junto con un material vehículo antes de formar la mezcla de moldeo por soplado, en donde el material vehículo es un material termoplástico seleccionado del grupo que consiste en ceras de bajo peso molecular tales como cera montana (comercializada por Clariant con los nombres comerciales Licowax, Licolube, Licomont), ceras de poliolefinas polares (comercializadas por Clariant con el nombre comercial Licocene, o por Honeywell con el nombre comercial A-C performance additives), ceras de amida (comercializadas por Clariant con el nombre comercial Licowax C), HYTREL y copolímeros de acrilato tales como Elvaloy AC de Dupont y poliésteres de copolímero de bajo punto de fusión, como Renol, comercializados por Clariant. La forma de mezcla maestra puede ser la de un gránulo, polvo, escamas o un líquido.

La preparación de una mezcla maestra puede ayudar al proceso de fabricación. Mezclar previamente el aditivo con un material vehículo permite un mejor control de homogeneidad del aditivo en el vehículo y minimiza las complejidades aparecidas con la introducción del aditivo directamente en el extrusor.

En esta realización, la mezcla maestra comprende preferiblemente una relación entre el aditivo y el material vehículo de aproximadamente 35:65 a 65:35, preferiblemente 50:50.

Es generalmente ventajoso añadir tanto aditivo a la mezcla maestra como sea posible para reducir la cantidad de mezcla maestra requerida para la producción del artículo final. El uso de un aditivo con una viscosidad relativamente más elevada permite una relación mucho mayor entre el aditivo y el material vehículo, ya que el aditivo mantendrá su forma general (en lugar de sangrar, exudar o fluir) cuando se mezcle con el material vehículo.

En una realización, el artículo final, o una capa del artículo final, comprende de 10 a 1000, preferentemente, de 50 a 150, dominios diferenciados del aditivo por 1000 μm^3 de la capa.

Se considera que este es el número óptimo de dominios diferenciados para lograr las ventajas visuales deseadas. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que, si no hay suficientes dominios del aditivo presentes, se dispersará y/o reflejará únicamente una cantidad muy pequeña de la luz que entra en el artículo. Por tanto, la percepción de cualquier efecto visual visto por un consumidor que pase cerca el producto en el estante será mínima. Por el contrario, si hay presentes demasiados dominios del aditivo, la luz se dispersará de forma continua de los diferentes dominios, causando una reflexión interna, haciendo así que el artículo sea opaco y reduciendo las ventajas visuales buscadas en la presente invención.

Preferiblemente, al menos el 50 % de los dominios diferenciados en la preforma y/o artículo terminado tienen una relación dimensional mayor que 0, preferentemente, de 0,01 a 0,8. Sobre la base de las diferencias visuales detectadas entre el área del cuello y el cuerpo, es evidente que la relación dimensional contribuye significativamente a la impresión global de profundidad, aura y brillo del artículo terminado.

Preferiblemente, la viscosidad del aditivo en el artículo moldeado por soplado será de +/-10 % de la viscosidad del aditivo en el momento en que se incluye durante la fabricación.

Breve descripción de los dibujos

Aunque la memoria descriptiva concluye con reivindicaciones, se cree que la misma se comprenderá mejor a la vista de la siguiente descripción tomada junto con los dibujos que la acompañan, en los que:

Las FIGS. 1A y 1B muestran esquemáticamente los dominios de aditivo cuando están presentes en un artículo final de la presente invención (la FIG. 1A muestra un área del cuello y la FIG. 1B muestra un área del cuerpo);

las FIGS. 2A y 2B muestran imágenes de una MEB (microscopia electrónica de barrido) de una pared del frasco formada según la presente invención;

las FIGS. 2C y 2D muestran imágenes MEB de un cuello de botella formado según la presente invención.

Descripción detallada

Los inventores de la presente invención han descubierto sorprendentemente, que la estética de un artículo termoplástico puede mejorarse significativamente con la inclusión, en una resina termoplástica, de un 0,1 % a 20 % de un aditivo que tenga una viscosidad mayor que 1.000.000 cSt y una diferencia en el índice de refracción de al menos 0,04 con respecto a la resina termoplástica. El uso de un aditivo que tenga una viscosidad relativamente elevada garantiza que, al incluirlo en la resina termoplástica, el aditivo se forme en gotículas separadas relativamente pequeñas que se dispersan de manera uniforme por toda la resina. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la viscosidad elevada del aditivo garantiza que mientras se mezcla el aditivo con el material termoplástico, las gotículas de aditivo conservan su tamaño y forma para formar dominios diferenciados, en lugar de coalescer entre sí y/o esparcirse escasamente por toda la resina termoplástica. Esto significa que el efecto visual generado mejora y se dispersa uniformemente por todo el artículo (o capa del artículo).

La concentración y tamaño específicos de las gotículas pueden controlarse y modificarse según el efecto visual deseado. Por ejemplo, cuando se requiera un frasco relativamente transparente con un brillo y una profundidad de reflexión de la luz significativos, puede incluirse menos aditivo o un aditivo que tenga un tamaño de gotícula menor. Por el contrario, si se pretende que el artículo sea relativamente opaco, puede incluirse más aditivo manteniendo al mismo tiempo el tamaño pequeño de las partículas. Esto facilita la opacidad deseada, al tiempo que continúa proporcionando una percepción de profundidad y brillo cuando el artículo es observado por un consumidor.

Dado que el efecto visual generado se exagera y controla mejor en la presente invención comparado con los métodos conocidos anteriores, es posible reducir la cantidad total de aditivo y/o mezcla maestra incluida en el material termoplástico. Esto reduce el coste de fabricación del artículo y ayuda a mejorar la integridad estructural. A este respecto, se sabe que un artículo tal como el descrito en la presente invención sería estructuralmente más riguroso, ya que el contenido porcentual de la resina termoplástica es mayor.

Definiciones

Todos los porcentajes son porcentajes en peso respecto al peso de la composición, salvo que se especifique lo contrario. Todas las relaciones son relaciones de peso, salvo que se especifique lo contrario. Todos los intervalos numéricos incluyen intervalos más estrechos; los límites superior e inferior definidos son intercambiables para crear otros intervalos no definidos explícitamente. El número de cifras significativas no acarrea limitaciones ni en las cantidades indicadas ni en la exactitud de las medidas. Se entiende que todas las mediciones se hacen aproximadamente a 25 °C y en condiciones ambientales, donde “condiciones ambientales” significa condiciones por debajo de aproximadamente una atmósfera de presión y a una humedad relativa de aproximadamente 50 %.

En la presente memoria, “artículo” se refiere a un objeto moldeado por soplado individual para uso del consumidor, p. ej., una afeitadora, un cepillo dental, una batería o un recipiente adecuado para contener composiciones. Preferiblemente, el artículo es un recipiente, cuyos ejemplos no limitativos incluyen un frasco, un tottle, una jarra, una taza, una tapa y similares. El término “recipiente” se usa para incluir ampliamente los elementos de un recipiente, tal como un cierre o un dispensador de un recipiente. Las composiciones contenidas en tal recipiente pueden ser cualquiera de diversas composiciones que incluyen, aunque no de forma limitativa, detergentes (p. ej., detergente para ropa, suavizante para ropa, cuidado de la vajilla, cuidado del cabello y la piel), bebidas, polvos, papel (p. ej., pañuelos, toallitas), composiciones de belleza (p. ej., cosméticos, lociones), fármacos, cuidado bucal (p. ej., pasta de dientes, colutorio), y similares. El recipiente se puede utilizar para almacenar, transportar o dispensar composiciones incluidas en él. Volúmenes no limitativos contenidos dentro del recipiente son de 10 ml, 100 ml, 500 ml o 1000 ml a 1500 ml, 2000 ml o 4000 ml.

“Moldeo por soplado” se refiere a un proceso de fabricación mediante el cual se forman artículos de plástico con cavidades huecas, preferiblemente, adecuados para contener composiciones. El proceso de moldeo por soplado comienza de forma típica con la fusión o al menos la fusión parcial o ablandamiento por calor (plastificación) del termoplástico y su conformación en un parisón o preforma, donde dicho parisón o preforma puede conformarse mediante una etapa de moldeo o configuración, como por extrusión a través de un cabezal de la matriz del extrusor o moldeo por inyección. El parisón o preforma es una pieza tubular de plástico con un orificio en un extremo, a través del cual puede pasar gas comprimido. El parisón o la preforma se sujeta a un molde y se bombea aire al mismo, a veces junto con un estiramiento mecánico del parisón o preforma (conocido como “moldeo por estirado-soplado”). El parisón o preforma puede precalentarse antes de bombear aire al mismo. La presión empuja el termoplástico hacia fuera para adaptarse a la forma del molde que lo contiene. Una vez que el plástico se ha enfriado y endurecido, se abre el molde y se expulsa la pieza. En general existen tres tipos principales de moldeo por soplado: moldeo por extrusión-soplado (EBM), moldeo por inyección-soplado (IBM) y moldeo por inyección-estirado-soplado (ISBM).

En la presente memoria, “dominio” se refiere a un área cerrada formada dentro de un área más grande de material termoplástico. El dominio puede llenarse con otro material termoplástico que sea parcialmente miscible o inmiscible con el material termoplástico más grande y/o un aditivo que también sea inmiscible o parcialmente miscible con el material termoplástico más grande. De forma alternativa o adicional, el dominio puede tener además fluido, aire o algún otro gas atrapado en su interior. Los dominios se forman en el momento de mezclar distintos materiales entre sí. La distribución de los dominios dependerá de varios factores, incluidas la viscosidad relativa de los distintos materiales y la velocidad de mezcla de los distintos materiales. Cuando se hace por primera vez una preforma, es probable que cualquier dominio formado tenga una forma sustancialmente esférica o tubular. Una vez moldeado por soplado, estos dominios sustancialmente esféricos o tubulares adoptan una forma más alargada. Si el artículo se forma por moldeo por estirado-soplado, los dominios resultantes en el artículo final probablemente tendrán una forma de cinta, formando hebras alargadas en la dirección en la que el artículo se estira más.

En la presente memoria, “índice de refracción (IR)” se refiere a una relación de la velocidad de la luz en el vacío con respecto a la velocidad en otro medio. En la presente memoria se utilizan datos de IR (nD25), donde nD25 se refiere al IR probado a 25 ºC y D se refiere a la línea D de la luz de sodio. El método de cálculo del IR (nD25) y los datos del IR (nD25) de ciertos materiales ilustrativos se describen a continuación en la memoria.

Como se utiliza en la presente memoria, “agente perlescente” se refiere a un compuesto químico o una combinación de compuestos químicos para los que la función principal prevista es proporcionar un efecto perlescente a un recipiente para envasado o a una composición.

Como se utiliza en la presente memoria, “temperatura de procesamiento” se refiere a la temperatura de la cavidad de moldeo durante la etapa de soplado del proceso de moldeo por soplado. Durante la etapa de soplado, la temperatura del material se aproximará finalmente a la temperatura de la cavidad de moldeo, es decir, la temperatura de procesamiento. La temperatura de procesamiento suele ser más alta que el punto de fusión del material. Diferentes materiales termoplásticos requieren de forma típica diferentes temperaturas de procesamiento, dependiendo de factores que incluyen: punto de fusión del material, tipo de moldeo por soplado, etc.

“Prácticamente exento” de un ingrediente específico quiere decir, que la composición comprende menos de una cantidad de traza, de forma alternativa menos del 0,1 %, de forma alternativa menos del 0,01 %, de forma alternativa menos del 0,001 % en peso de la composición del ingrediente específico.

“Líquido” incluye matrices de gel, cristales líquidos, etc. Los líquidos pueden ser newtonianos o no newtonianos y pueden presentar un punto de fluencia, pero fluir bajo suficiente esfuerzo cortante en condiciones estándar de temperatura y presión.

En la presente memoria, se entenderá que los artículos que incluyen “un/a” cuando se usan en una reivindicación, se refieren a uno o más de aquello que se reivindica o que se describe.

En la presente memoria, los términos “comprenden”, “comprende”, “que comprende”, “incluyen”, “incluye”, “que incluye”, “contienen”, “contiene” y “que contiene” se entienden como no limitativos, es decir, se pueden añadir otras etapas y otros ingredientes que no afecten al resultado final. Los términos arriba indicados abarcan los términos “que consiste en” y “que esencialmente consiste en”.

Materiales termoplásticos

Un artículo de la presente invención, o donde se forma el artículo por capas, una capa del artículo, comprende más del 50 % de una resina termoplástica, seleccionada del grupo que consiste en tereftalato de polietileno (PET), glicol tereftalato de polietileno (PETG), poliestireno (PS), policarbonato (PC), cloruro de polivinilo (PVC), naftalato de polietileno (PEN), tereftalato de policiclohexilendimetileno (PCT), copolímero de PCT modificado con glicol (PCTG), copoliéster de ciclohexano dimetanol y ácido tereftálico (PCTA), tereftalato de polibutileno (PBCT), copolímero de acrilonitrilo y estireno (AS), copolímero de butadieno y estireno (SBC), o una poliolefina, por ejemplo, una de polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLPDE), polietileno de alta densidad (HDPE), propileno (PP) y una combinación de los mismos. Preferiblemente, la resina termoplástica se selecciona del grupo que consiste en PET, PETG, PEN, PS y una combinación de los mismos. Más preferiblemente, la resina termoplástica es PET.

También pueden utilizarse materiales termoplásticos reciclados, por ej., tereftalato de polietileno reciclado postconsumo (PCRPET); tereftalato de polietileno reciclado postindustrial (PIRPET); tereftalato de polietileno retriturado.

Los materiales termoplásticos descritos en la presente memoria pueden formarse utilizando una combinación de monómeros derivados de recursos renovables y monómeros derivados de recursos no renovables (p. ej., petróleo). Por ejemplo, la resina termoplástica puede comprender polímeros hechos en su totalidad de monómeros bioderivados, o comprender polímeros hechos en parte de monómeros bioderivados y en parte de monómeros derivados del petróleo.

La resina termoplástica utilizada en la presente memoria podría tener una distribución de pesos relativamente estrecha, por ejemplo, polietileno de metaloceno polimerizado utilizando catalizadores de metaloceno. Estos materiales pueden mejorar el brillo y, por lo tanto, en la ejecución termoplástica de metaloceno, el artículo formado tiene un brillo mejorado adicionalmente. Sin embargo, los materiales termoplásticos de metaloceno pueden ser más caros que las materias primas. Por lo tanto, en una realización alternativa, el artículo está sustancialmente exento de materiales termoplásticos de metaloceno caros.

Aditivo

El artículo comprende de aproximadamente 0,1 %, 0,3 %, 0,5 % o 1 % a aproximadamente 5 %, 10 %, 15 % o 20 % en peso del artículo o de una capa del artículo de un aditivo. En una realización preferida, el artículo comprende de aproximadamente 4 % a 6 % en peso del artículo o de una capa del artículo de un aditivo. La cantidad de aditivo presente en el artículo es relativamente baja para asegurar la integridad estructural y para permitir la facilidad y eficiencia del reciclado.

Para su uso en la presente memoria existe una amplia variedad de aditivos. En las realizaciones, el aditivo tiene una viscosidad mayor que 1.000.000 cSt. Preferiblemente, el aditivo tiene una viscosidad de entre 1.000.000 cSt, 2.500.000 cSt, 5.000.000 cSt y 10.000.000 cSt, 15.000.000 cSt o 50.000.000 cSt. La viscosidad elevada garantiza que a medida que el aditivo se mezcla con la resina termoplástica, las gotículas pequeñas del aditivo permanecen separadas y no coalescen, formando así dominios discretos. Además, la alta viscosidad garantiza un grado de inmiscibilidad entre el aditivo y el material termoplástico. El aditivo tiene además una diferencia en el índice de refracción de aproximadamente 0,04, 0,1, 0,5, 1,0, 1,3 o 1,7 a 2,0, 2,5 o 3,0 con respecto al material termoplástico. La diferencia en el índice de refracción asegura que la luz que pasa a través del artículo se refracte o disperse al pasar entre el material termoplástico y el aditivo, proporcionando por tanto una percepción diferente del exterior del artículo a una persona que vea el artículo. Preferiblemente, el índice de refracción de la resina termoplástica es mayor que el del aditivo.

Además de los parámetros anteriormente definidos, algunos aditivos pueden preferirse debido a otras características que incluyen, aunque no de forma limitativa: estado a temperatura ambiente (es decir, líquido, sólido o gaseoso), característica del olor, disponibilidad comercial, coste, etc.

Preferiblemente, el aditivo se selecciona del grupo que consiste en un alcohol, aceite, fluido de siloxano, agua y una combinación de los mismos.

En una realización, el aditivo es un alcohol que se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en un diol, un triol y una combinación de los mismos. Más preferiblemente, el alcohol se selecciona del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, glicerol, butanodiol, butanotriol, poli(propilenglicol), derivados de los mismos y una combinación de los mismos. Con máxima preferencia, el aditivo es glicerol.

En otra realización, el aditivo es un aceite seleccionado del grupo que consiste en un aceite de origen vegetal, un aceite de origen animal, un aceite derivado del petróleo y una combinación de los mismos. Por ejemplo, el aditivo podría ser un aceite de origen animal seleccionado del grupo que consiste en sebo de vaca, manteca de cerdo y una combinación de los mismos. Preferiblemente, el aditivo es un aceite de origen vegetal seleccionado de aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semilla de algodón, aceite de palma, aceite de colza, aceite de cártamo, aceite de girasol, aceite de maíz, aceite de resina, aceite de salvado de arroz, derivados y combinaciones de los mismos.

En otra realización, el aditivo es un fluido de siloxano y puede ser un polímero o copolímero lineal o ramificado. Por ejemplo, el fluido de siloxano puede ser un diorganosiloxano que tenga uno o más grupos colgantes o terminales seleccionados de un grupo que consiste en hidroxilo, vinilo, amina, fenilo, etilo y mezclas los mismos. Otros fluidos de siloxano adecuados incluyen homopolímeros de polidimetilsiloxano, copolímeros que consisten esencialmente en unidades de dimetilsiloxano y unidades de metilfenilsiloxano, copolímeros que consisten esencialmente en unidades de difenilsiloxano y unidades de metilfenilsiloxano. Pueden utilizarse mezclas de dos o más de tales polímeros y copolímeros de fluido de siloxano.

En una realización, el aditivo es fluido de siloxano, preferiblemente polidimetilsiloxano.

El aditivo puede estar en forma sólida o líquida a temperatura ambiente. Un aditivo líquido permite una mezcla más homogénea con el material termoplástico antes del moldeo por soplado, y mejora significativamente la suavidad superficial del recipiente cuando se sitúa en la superficie exterior del recipiente, frente a los agentes perlescentes, que de forma típica son sólidos.

El aditivo en la presente memoria puede ser odorífero o inodoro. En una realización, el aditivo tiene un olor compatible con el perfume de la composición incluida en el recipiente, que atrae a los usuarios cuando se muestra en el lineal o mejora la eficacia de perfume de la composición cuando se utiliza. De forma alternativa, el aditivo es inodoro y, por lo tanto, no influye negativamente en la eficacia de perfume de la composición contenida en el artículo.

El aditivo tiene preferiblemente un punto de inflamación relativamente elevado, por ejemplo, un punto de inflamación mayor que 100 °C, 150 °C, 300 °C hasta aproximadamente 400 °C o 500 °C. Son deseables los aditivos que tienen puntos de inflamación relativamente elevados, en particular, superiores a las condiciones de temperatura del proceso (p. ej., la temperatura típica del proceso EBM de 180 °C), ya que permiten un proceso de fabricación más seguro.

Mezcla maestra

En una realización, el aditivo se añade primero a un material termoplástico vehículo para formar una mezcla maestra que se añade posteriormente a la resina termoplástica. El material termoplástico vehículo puede ser el mismo que la resina termoplástica o puede ser distinto. En una realización preferida, el material termoplástico vehículo puede seleccionarse del grupo que consiste en ceras de bajo peso molecular tales como cera montana (comercializada por Clariant con los nombres comerciales Licowax, Licolube, Licomont), ceras de poliolefinas polares (comercializadas por Clariant con el nombre comercial Licocene, o por Honeywell con el nombre comercial A-C performance additives), ceras de amida (comercializadas por Clariant con el nombre comercial Licowax C), HYTREL y copolímeros de acrilato tales como Elvaloy AC de Dupont y poliésteres de copolímero de bajo punto de fusión, como Renol, comercializados por Clariant. La forma de mezcla maestra puede ser la de un gránulo, polvo, escamas o un líquido.

Mezclar previamente el aditivo con un material vehículo, tal como se ha mencionado anteriormente, permite un mejor control de la homogeneidad del aditivo en el vehículo y minimiza las complejidades asociadas a la introducción del aditivo directamente en el extrusor. Sin embargo, es necesario equilibrar la cantidad de material vehículo con el aditivo. A este respecto, a medida que aumenta la relación entre el aditivo y el material vehículo, se requiere menos material de mezcla maestra para el artículo final; esto ayuda a reducir el coste y aumenta la eficiencia durante la producción. En la presente invención, es posible tener una relación equilibrada entre el aditivo y el material vehículo, ya que la viscosidad elevada del aditivo asegura que retenga su forma cuando se añada al material vehículo.

En una realización, la relación entre aditivo y el material termoplástico vehículo puede ser de aproximadamente 35:65, 40:60, 45:55, 50:50; 55:45, 60:40 o 65:35.

Ingrediente adyuvante

El artículo de la presente invención puede comprender un ingrediente adyuvante presente en una cantidad de 0,0001 %, 0,001 % o 0,01 % hasta aproximadamente 1 %, 5 % o 9 % en peso del artículo. Ejemplos no limitativos del ingrediente adyuvante incluyen: dióxido de titanio, agente perlescente, carga, agente de curación, antiestáticos, lubricante, estabilizante de UV, antioxidante, agente antibloqueo, estabilizante catalítico, colorantes, agente nucleante y una combinación de los mismos.

El agente perlescente de la presente memoria puede ser cualquier agente perlescente adecuado, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en mica, SiO_2, Al_2O_3, fibra de vidrio y una combinación de los mismos. En una realización, se utilizan cantidades bajas de agentes perlescentes para proporcionar un efecto brillante mejorado. Por ejemplo, el artículo puede comprender menos de 0,5 %, 0,1 %, 0,01 % o 0,001 % de agente perlescente en peso del artículo. Sin la incorporación de agentes perlescentes o minimizando la cantidad de agente perlescente, el recipiente brillante de la presente invención evita el efecto negativo de los agentes perlescentes sobre la suavidad superficial de un recipiente, y el problema de reciclado que pueda causar el uso de agentes perlescentes.

El recipiente puede comprender de forma adicional o alternativa un agente nucleante. Ejemplos específicos del agente nucleante incluyen: ácido benzoico y derivados (por ejemplo, benzoato de sodio y benzoato de litio), sorbitol y derivados, talco y glicerolato de zinc, sales de ácido organocarboxílico, fosfato de sodio y sales de metales (por ejemplo, dibenzoato de aluminio). La adición del agente nucleante podría mejorar las propiedades de tracción e impacto del recipiente, así como evitar la migración del aditivo en el recipiente. En la presente invención, dado que la cantidad de aditivo es relativamente baja, el artículo puede estar prácticamente exento de un agente nucleante teniendo, por ejemplo, menos del 0,1 %, 0,01 % o 0,001 %, en peso del artículo, del agente nucleante.

Proceso de fabricación

El proceso para mezclar un material termoplástico con uno o más materiales termoplásticos o aditivos es bien conocido en la técnica. En una realización, el aditivo se combina primero con un material termoplástico vehículo para formar una mezcla maestra. La mezcla maestra puede formarse mezclando el material termoplástico vehículo y el aditivo a temperatura ambiente, y luego extruyendo la mezcla resultante en un extrusor de doble tornillo a una temperatura de 260 °C para formar gránulos. A continuación, los gránulos se enfrían en un baño de agua a aproximadamente 20 °C durante 0,5 minutos para formar una mezcla maestra. El extrusor de doble tornillo normalmente tiene una longitud/diámetro (L/D) de extrusor de 43 y un diámetro de 35,6 mm, aunque se apreciará que se conocen otras formas de extrusor de doble tornillo u otros equipos de mezclado. Si se requiere, puede añadirse cualquier ingrediente adyuvante en esta etapa. Por ejemplo, puede añadirse algo de pigmento a la mezcla maestra si se pretende colorear el artículo. Seguidamente, la mezcla maestra se mezcla físicamente con el material termoplástico (primario) para formar una mezcla de moldeo por soplado.

En una realización alternativa, el aditivo se añade directamente a los gránulos del material termoplástico sin formar primero una mezcla maestra. En esta etapa también se añade cualquier ingrediente adyuvante adicional, antes de extruir la mezcla resultante en un extrusor de doble tornillo.

En realizaciones preferidas, el extrusor de doble tornillo funciona a una velocidad de 25 RPM, 100 RPM o 150 RPM a 200 RPM, 300 RPM o 400 RPM y a una temperatura de aproximadamente 200 °C, 250 °C o 260 °C a aproximadamente 300 °C, 350 °C o 400 °C. Se apreciará que la temperatura del entorno del extrusor se determinará mediante el punto de fusión del material termoplástico. En otra realización, donde se utiliza material termoplástico fundido, el tornillo puede permanecer a temperatura ambiente. Las velocidades de giro del extrusor y el cizallamiento inducido por el tornillo puede controlar el tamaño y la dispersión de las gotículas a lo largo del material termoplástico.

El soplado de la mezcla de moldeo por soplado puede realizarse mediante cualquier proceso de moldeo por soplado conocido como moldeo por extrusión-soplado (EBM), moldeo por inyección-soplado (IBM), o moldeo por inyección-estirado-soplado (ISBM). En un proceso de ISBM o IBM, la mezcla de moldeo por soplado mencionada anteriormente se funde y se inyecta en una preforma antes de someterse a un proceso de moldeo por soplado o moldeo por estirado-soplado. En un proceso de EBM, la mezcla de moldeo por soplado se funde y se extruye en un parisón antes de someterse a un proceso de moldeo por soplado. En cada caso, una de las preformas o parisones se sopla en un molde para formar el artículo final.

Artículo

En una realización, el presente artículo es un recipiente con capas, que comprende dos o más capas de material. Por ejemplo, el recipiente puede tener una capa de material de barrera o una capa de material reciclado entre una capa termoplástica exterior y una capa termoplástica interior. Estos recipientes en capas se pueden hacer de parisones o preformas de múltiples capas según las tecnologías comunes utilizadas en el campo de la fabricación de termoplásticos. Dentro de los recipientes en capas, no todas las capas de material comprenden necesariamente la combinación de materiales termoplásticos y aditivos de la presente invención, pero al menos una debería comprenderla. Como la intención de la invención es proporcionar un artículo de aspecto superior en el estante, la capa más exterior que es visible para una persona que observa el estante comprende preferiblemente las características de la invención descritas en la presente memoria. De forma alternativa, cuando la capa más exterior es totalmente transparente, es concebible que la siguiente capa comprenda las características de la invención. Sin embargo, de forma general, la capa de material más exterior comprende el aditivo. El artículo de la presente invención tiene una superficie exterior con efectos visuales mejorados y más uniformes en comparación con otros artículos moldeados por soplado.

En una realización alternativa, el artículo es un recipiente formado por una sola capa de resina termoplástica combinada con aditivo, que tiene un espesor de 0,2 mm, 0,3 mm, 0,7 mm a aproximadamente 0,8 mm, 1,0 mm, 1,1 mm o 1,3 mm. Hasta la fecha, ha sido difícil lograr efectos visuales complejos en un artículo de una sola capa; sin embargo, la inclusión de un aditivo de viscosidad elevada en la resina termoplástica proporciona opacidad al tiempo que proporciona otras ventajas en cuanto a brillo, profundidad y aura.

El artículo final moldeado por soplado o una capa del artículo final moldeado por soplado comprende un material termoplástico con dominios diferenciados de aditivo dispersos en el mismo. La FIG. 1 muestra un esquema de dominios tal como se ven en el cuello (FIG. 1A) y en el cuerpo (FIG. 1B) de un frasco de la presente invención. En ambos ejemplos, puede verse una serie de dominios diferenciados. Sin embargo, en el cuello, puede verse que los dominios son, ende forma general, de naturaleza más esférica/tubular, mientras que, en el cuerpo, los dominios se forman como cintas alargadas. Esto se debe a que el área en el cuerpo del frasco se estira más que la región del cuello. Por lo tanto, los dominios también se estiran más en el cuerpo.

El volumen de aditivo y el número y tamaño de los dominios del aditivo en el material termoplástico pueden modificarse en función del efecto visual requerido en el artículo final. Si hay demasiados dominios presentes, habrá un reflejo interno de la luz que entra en el artículo al rebotar de un dominio a otro, volviendo el artículo opaco. De forma alternativa, si el artículo no se vuelve totalmente opaco, tener demasiados dominios puede disminuir la intensidad de los efectos visuales, ya que sólo podrá salir del artículo algo de luz. Por el contrario, si se proporciona un número insuficiente de dominios en el artículo, el efecto visual puede estar presente únicamente en pequeñas áreas aisladas del artículo y/o puede haber un número insuficiente de dominios para reflejar la luz. En una realización, puede haber de 10, 50, 100 o 250 a 500, 600, 800 o 1000 dominios por 1000 μm^3 del artículo.

En una realización, los dominios tienen una relación dimensional mayor que 0, preferiblemente de entre 0,02 y 0,8 en la preforma o área del cuello de un artículo (es decir, un área que no está estirada), o de entre 0,4 y 0,9 en el cuerpo de un artículo (es decir, un área que ha sido estirada durante el moldeo por soplado). Las FIGS. 1A y 1B muestran la orientación de los distintos ejes en los artículos de la presente invención.

X = eje paralelo a la circunferencia de la pared del artículo (representa la anchura de los dominios);
Y = eje ortogonal a la longitud de la pared del artículo (representa el espesor de los dominios); y
Z = eje paralelo a la longitud de la pared del artículo (representa la longitud de los dominios).

Para la relación dimensional promedio ([L-T])/[L+T]), un mínimo de 0 es una característica con dimensiones mayores y menores equivalentes (es decir, con longitud y espesor equivalentes). Un máximo de 1 es una característica con una dimensión principal infinitamente más grande con respecto a su dimensión menor (es decir, formando cintas infinitamente largas y finas). La planitud de los dominios también se puede medir ([W-T]/[W+T]), donde una planitud de 0 es igual a una sección transversal perfectamente circular, una planitud máxima de 1 es una característica con una sección transversal infinitamente delgada.

I. Métodos

Preparación de la muestra:

El material de muestra se seccionó con una cuchilla para cortar un espécimen de aproximadamente 2 cm x 2 cm de un artículo de la presente invención. Los bordes de la sección transversal expuestos del frasco se pulieron a mano con una suspensión de alúmina acuosa de 0,5 µm en un medio de pulido no tejido. El espécimen de sección transversal preparado se montó en una platina para muestras (12,7 mm de diámetro) de un microscopio electrónico estándar de aluminio (MEB) utilizando una pestaña adhesiva de carbono. La muestra montada fue recubierta por pulverización mediante magnetrón con Au hasta un espesor de aproximadamente 100-200 nm para reducir los efectos negativos de la carga de la muestra.

Microscopía electrónica de barrido:

Se retira una región del cuello de un frasco (no estirado) de un artículo con una sierra o un dispositivo similar. La pieza del cuello se sumerge en un baño de nitrógeno líquido durante al menos 10 minutos y luego se retira fácilmente utilizando fórceps o pinzas, se envuelven en una toalla y se aplasta con un martillo. De las piezas aplastadas, se seleccionan piezas que proporcionen un plano de visión en sección transversal a lo largo de los ejes X-Y e Y-Z del frasco. El espécimen se fija a un sustrato de muestra de MEB mediante técnicas de MEB conocidas (soporte de sección transversal con tornillos fijos, fijados utilizando cinta conductora o adhesivos) con la sección transversal recién expuesta montada para la toma de imágenes con el haz de electrones. El espécimen montado se recubre con un revestimiento conductor muy fino adecuado para la visualización de alta resolución (se prefiere la pulverización de plasma con Au/Pd) para mitigar los problemas de carga en la MEB. Se prefiere un MEB que funcione con alto vacío, tal como el Hitachi S-4700 de emisión de campo frío, en lugar de modos de presión variable o ambiental, ya que un MEB está equipado con una pistola de emisión de campo (MEB-HIF) para permitir la visualización a una resolución más alta.

Para una muestra del cuerpo del artículo, se retira un espécimen de al menos 1,5 mm a lo largo de su eje más largo. El espécimen comprende las superficies de las paredes tanto exteriores como interiores, así como la región interna entre ellas. Se genera una superficie en sección transversal de la pared del recipiente en las dos dimensiones X-Y e Y-Z del frasco utilizando una cuchilla de afeitar afilada, preferiblemente, una cuchilla GEM® de acero inoxidable de un solo filo, recubierta con PFTE. La imagen del MEB es la misma que la descrita anteriormente para la muestra de la región del cuello.

Seccionamiento por haz de iones focalizado:

Una muestra se talló con iones en un FEI™ Helios 600 DualBeam™ FIB funcionando con una tensión de aceleración de 30 kV y corrientes variables de entre 1-21 nA. El material de muestra se talló con ángulos de incidencia bajos de 0,5°.

Obtención de imágenes por microscopía electrónica de barrido de haz de iones focalizado (MEB-HIF):

Se tomaron imágenes del espécimen con varias tensiones de electrones de entre 1 y 30 kV utilizando el Detector Everhart Thornley (ETD) funcionando en modo de electrones secundarios. Las estructuras de los dominios produjeron el contraste más elevado a tensiones de aceleración de 2 y 5 kV.

Seccionamiento en serie:

El seccionamiento en serie de la MEB-HIF se realizó en un FEI™ Helios 600 DualBeam™ FIB con el paquete de automatización “Slice and View G2”. Primero, se corta una superficie nominalmente plana del espécimen en una región de interés. El experimento se forma a continuación tomando imágenes de la sección transversal de la región plana de interés con el haz de electrones, seguido de la retirada de una cantidad especificada de material (10-100 nm) con el haz de iones. Después de retirar un trozo de material, se vuelve a tomar imágenes en serie de la región de interés en el haz de electrones. El paquete de automatización Slice and View G2 permite al usuario identificar las dimensiones de la región de interés que debe seccionarse y de la que obtener imágenes. El conjunto de imágenes de haz de electrones se registra electrónicamente para su procesamiento posterior, reconstrucción y visualización.

Procesamiento posterior, reconstrucción y visualización.

La corrección de inclinación, la alineación y la segmentación de los conjuntos de datos se llevaron a cabo en MIPAR™ versión 1.0.0-beta.3 (http://www.mipar.us/). La corrección de inclinación se realizó por primera vez para tener en cuenta el acortamiento inherente de las imágenes electrónicas debido a la inclinación de la muestra con respecto al haz de

electrones. La alineación corte a corte se obtuvo seguidamente por correlación transversal de transformadas rápidas de Fourier (FFT) de los cortes. A continuación se construyó una "receta" de segmentación agrupando varios algoritmos de procesamiento de imágenes que dan lugar a una representación binaria de cada corte (es decir, las regiones en negro indican dominios). Los conjuntos de datos con distribuciones del tamaño de dominio unimodales requirieron recetas de segmentación basadas principalmente en una única etapa de determinación del umbral. Los conjuntos de datos con distribuciones de tamaño multimodales requirieron varias etapas de determinación del umbral dirigidas a las distintas poblaciones por separado. A continuación se apilaron los cortes alineados y segmentados para crear un volumen reconstruido en 3D. A continuación se calcularon las métricas de interés a partir de los volúmenes segmentados. Los volúmenes alineados y segmentados se exportaron a continuación a un formato de archivo Avizo®. Las películas animadas que visualizaban el proceso de reconstrucción se generaron en Avizo®, un paquete de software comercial de procesamiento de datos y visualización en 3D.

Mapeo por espectroscopia de dispersión de energía (EDS):

El mapeo de EDS para la silicona se realizó en el corte final del HIF de cada conjunto de datos respectivos utilizando un MEB-HIF FEI™ Sirion, equipado con un detector de deriva de silicio Octane de EDAX. Se utilizó una tensión de aceleración de 5 kV para limitar la carga de la muestra no recubierta.

Método para extracción de silicona de elevado peso molecular de un recipiente

Para caracterizar la silicona en los microvacíos de un recipiente, puede ser necesario aislar suficiente silicona para realizar las mediciones de caracterización necesarias (p. ej., viscosidad). Puede utilizarse cualquier proceso que sea capaz de aislar suficiente silicona. El material de silicona aislado debería ser representativo del material en los microvacíos, es decir, el proceso de aislamiento no debería alterar las propiedades de la silicona ni extraer selectivamente una fracción con propiedades diferentes a las del material de silicona presente en los microvacíos del recipiente original.

Los procesos de extracción de silicona pueden incluir varias etapas, p. ej., retirado de etiquetas, lavado, trituración, criotrituración, molienda (p. ej., molienda por chorro), extracción mediante disolventes, extracción mediante soxhlet; y similares. El experto en la técnica reconocerá los distintos procesos de aislamiento que pueden ser más adecuados para distintos recipientes. El proceso puede depender de varios factores, incluyendo la solubilidad del, o de los, polímeros de los que está compuesto el recipiente, y de la presencia de contaminantes potenciales, tales como pigmentos, colorantes, agentes de liberación de moldes y similares. En algunos casos puede ser necesario emplear métodos químicos para degradar o modificar determinados componentes del recipiente para facilitar la separación de la silicona en una forma no contaminada. Por ejemplo, poliésteres tales como PET pueden degradarse (o despolimerizarse) mediante glicólisis, que es bien conocida en la técnica.

Método para la medición de la viscosidad.

La viscosidad de una muestra de polidimetilsiloxano de viscosidad elevada se midió según el método de medición de la viscosidad descrito más adelante en la presente memoria antes y después de someterla al procedimiento de extracción. Se descubrió que la viscosidad de la silicona se mantiene prácticamente sin cambios (+/- 10 %) por el procedimiento de extracción.

Mediciones de la viscosidad

Se utiliza un reómetro DHR2 de TA Instruments o equivalente con las siguientes condiciones:

- 23 ± 1 °C
- placas paralelas de 25 mm
- medición de frecuencia 0,5 Hz al 1 % de tensión
- separación de la muestra 0,7 ± 0,2 mm

El instrumento está calibrado según las especificaciones del fabricante. Se colocan aproximadamente 0,6 g de silicona aislada en el centro de la placa inferior, y la placa superior se baja lentamente hasta aproximadamente 0,75 mm (distancia de corte). El exceso de silicona se retira del perímetro de las placas y la separación se reduce lentamente a aproximadamente 0,70 mm (distancia de muestra). Se inicia la medición de la frecuencia y se indica la viscosidad cinemática en centistokes (cSt) como la viscosidad del material.

Ejemplos:

Dominios en el artículo final:

Las muestras 1 y 2 se formaron utilizando una mezcla maestra que consiste en un 50 % en peso de fluido de siloxano (con una viscosidad de 2.500.000 cSt) y un 50 % en peso de resina vehículo (PET - Viscosidad Intrínseca (VI) = 0,84) (MB50-012 de Dow Corning®) mezclada con PET virgen (Dak Laser E60-A 0,84 VI) a una relación de incorporación de la mezcla en el polímero base de 4 % de mezcla maestra a 96 % de resina PET (por tanto, en total aproximadamente 2 % de siloxano) para formar una mezcla de moldeo por soplado. La mezcla de

moldeo por soplado se secó antes de mezclarla con la mezcla maestra utilizando un secador deshumidificador a 80 °C durante ~4 a 6 horas utilizando una tolva cónica desecante de tipo bote tal como el comercializado por Plastic Process Equipment, Inc. (PPE). El secador se puso en funcionamiento en condiciones de vacío hasta que la mezcla de moldeo por soplado se secó hasta menos del 0,01 % de contenido de humedad.

La mezcla de moldeo por soplado seca se introdujo en una prensa de moldeo por inyección utilizando un extrusor de tornillo para plastificar convencional para formar una corriente homogénea de masa fundida de polímero caliente. Se utilizó un molde de una sola cavidad Fanuc Roboshot S-2000i275B para hacer preformas moldeadas por inyección a partir de la descarga fundida a una temperatura de cilindro de 290 °C, una velocidad de tornillo de 55 rpm, una presión de moldeo de 3500 psi, una presión de cilindro de la preforma de 750 psi, un tiempo de ciclo de ~29 segundos y un tamaño de molde de 28 gramos.

La preforma se deja enfriar antes de ponerla en una máquina de moldeo por soplado Sidel SBO 2/10 Universal, donde la preforma enfriada se calienta por encima de una temperatura de ablandamiento del polímero utilizando una máquina de infrarrojos a 100-110 °C durante aproximadamente 2 minutos. La preforma ablandada se coloca seguidamente en un molde de recipiente y se inserta una barra de estiramiento mecánico en la preforma para guiar y estirar la preforma en dirección axial. Se introduce aire presurizado en 2 etapas, así como un soplado previo de 10-12 bares durante 0,12 segundos, seguido de un segundo soplado de 35-38 bares para completar el moldeo por soplado del frasco o recipiente a una temperatura de moldeo por soplado de 17 °C. La relación de estiramiento del artículo final es de aproximadamente 2:1 a 12:1.

Se tomaron dos secciones de un cuerpo de botella producida mediante el método descrito anteriormente. La primera sección es de la pared del panel del frasco desde una región hasta aproximadamente la mitad de la altura del frasco y que tiene las siguientes medidas: z = 74,0 µm, x = 6,6 µm e y = 37,9 µm.

Las muestras se escindieron y se montaron para el seccionamiento en serie mediante el MEB-HIF y posteriormente se tomaron imágenes, se procesaron posteriormente y se reconstruyeron. Más adelante se dan las mediciones basadas en estas imágenes/muestras de MEB-HIF. Dado que los propios volúmenes reconstruidos se animan y se configuran en 3D, no se reproducen aquí. En vez de ello, se muestran las imágenes de MEB en sección transversal preparadas por medios mecánicos descritos anteriormente en el método de la microscopía electrónica de barrido de un frasco producida según el mismo método en la FIG. 2 (2A y 2B muestran los dominios en una muestra del cuerpo de un artículo; 2C y 2D muestran los dominios en una muestra del cuello de un artículo).

Se tomaron las siguientes mediciones:

Cantidad de dominios por 1000 cuadrado (μm^3): 86
Longitud media de los dominios: 2,1 µm
Anchura media: 1,05 µm
Espesor medio: 154 nm
Relación dimensional media: 0,82
Longitud (eje z): 300 nm - 50 µm
Espesor (eje y): 150 nm a 450 nm
Anchura (eje x): 150 nm a 6,5 µm
Relación dimensional media ([L/T]/[L+T]): 0,82
Planitud media [W-T]/[W+T]: 0,67

Por tanto, puede observarse que los dominios en el cuerpo del frasco de muestra son considerablemente más largos que espesos o anchos.

Ejemplo 2) Una segunda sección de la región del cuello del frasco, con las siguientes dimensiones: X = 7,5 µm, y = 80,1 µm y z = 55,6 µm se analizó utilizando el mismo método, con los siguientes resultados:

Cantidad de dominios por 1000 cuadrado (μm^3): 83
Longitud media de los dominios: 1,8 µm
Anchura media: 767 nm
Espesor medio: 485 nm
Relación dimensional media: 0,48
Longitud: 347 nm a 50 µm
Espesor: 109 nm a 1050 nm
Anchura: 240 nm a 3,8 µm
Relación dimensional media ([L/T]/[L+T]): 0,48
Planitud media [W-T]/[W+T] : 0,67

Puede observarse que la relación dimensional de los dominios en el cuello es considerablemente menor que la de los dominios en el cuerpo. Esto corresponde a la diferencia en los efectos visuales percibidos por los consumidores al observar el cuerpo de un frasco en comparación con el cuello. El cuerpo tiene un mayor brillo, profundidad y aura.

Viscosidad del aditivo en el artículo final:

Los recipientes fabricados utilizando el método descrito anteriormente se vacían, y se retiran las etiquetas. Los recipientes se lavan con una solución acuosa caliente de tensioactivos (0,1 % de detergente Dawn de lavado a mano de vajilla, 60 °C), y posteriormente se aclaran con agua destilada y se secan. A continuación, los recipientes se cortan o se trituran en trozos o partículas de aproximadamente 1 cm x 1 cm o más pequeños. Se ponen 100 gramos de las piezas en un embudo Buchner y se aclaran con hexano y seguidamente se secan. Las partículas secas se añaden seguidamente a un matraz de fondo redondo de 1 l que contiene 500 g de etilenglicol, 2 g de sílice pirógena hidrófoba (Aerosil R972® o equivalente) y 1 g de acetato de zinc. La mezcla se somete a reflujo durante 3 horas (aproximadamente 197 °C). Este procedimiento "despolimeriza" el PET para formar el bis(2-hidroxietil)tereftalato. La silicona se adhiere a la superficie de las partículas de sílice pirógena hidrófoba.

La temperatura se reduce a 140 °C y la solución caliente se filtra por succión utilizando un embudo Buchner precalentado (140 °C) con papel de filtro de microfibra de vidrio Whatman GF/A. El matraz de fondo redondo de 1 l se aclara con 200 g de etilenglicol caliente (140 °C) que luego se añade rápidamente al embudo Buchner. El papel/torta de filtro se filtra por succión durante aproximadamente 30 minutos y seguidamente se seca al vacío a aproximadamente 120 °C, durante un mínimo de 4 horas, para retirar el etilenglicol residual. El papel/torta de filtro se transfiere a un cartucho de extracción de celulosa (Whatman Cat N° 2810432 o equivalente). El cartucho de extracción se pone en un extractor soxhlet que contiene 500 g de metanol y se extrae bajo reflujo durante 2 horas para retirar cualquier bis(2-hidroxietil)tereftalato residual u otros compuestos solubles en metanol. Después de dejarse enfriar, se retira el cartucho de extracción del aparato y se drena completamente. A continuación, el cartucho de extracción se pone en un extractor soxhlet limpio que contiene 500 g de cloroformo y se extrae bajo reflujo durante 3 horas para disolver la silicona que se adhiere a las partículas de sílice pirógena. Tras el enfriamiento, el cloroformo se evapora (p. ej., utilizando un evaporador rotatorio al vacío) para recuperar el material de silicona.

El material de silicona aislado se analiza utilizando espectroscopía por infrarrojos con transformadas de Fourier y reflectancia total atenuada de rebote único para asegurar la retirada completa de oligómeros de PET y bis(2-hidroxietil)tereftalato, como se indica por la ausencia de una absorbancia significativa del carbonilo de 1600 a 1800 cm^{-1}. Si se detecta una absorbancia significativa del carbonilo, la silicona se tritura con 50 ml de metanol caliente (45 °C) para retirar la contaminación y, después, se seca al vacío a aproximadamente 50 °C durante 1 hora. El proceso anterior se repite para obtener suficiente material de silicona aislada para las mediciones de la viscosidad.

La viscosidad del polidimetilsiloxano extraído se midió utilizando un reómetro DHR2 de TA Instruments utilizando las siguientes condiciones:

- 23 ± 1 °C
- placas paralelas de 25 mm
- medición de frecuencia 0,5 Hz al 1 % de tensión
- separación de la muestra 0,7 ± 0,2 mm

El instrumento está calibrado según las especificaciones del fabricante. Se ponen aproximadamente 0,6 g de silicona aislada en el centro de la placa inferior y la placa superior se baja lentamente hasta aproximadamente 0,75 mm (distancia de corte). El exceso de silicona se retira del perímetro de las placas y la separación se reduce lentamente a aproximadamente 0,70 mm (distancia de muestra). Se inicia la medición de la frecuencia y se indica la viscosidad cinemática en centistokes (cSt) como viscosidad del material. La viscosidad medida para la PDMS aislada del frasco producida en el Ejemplo 1 es de 2.249.000 cSt. Puesto que se sabe que la viscosidad del aditivo disminuirá en el artículo final en comparación con la viscosidad del aditivo cuando se incorpora con la resina termoplástica, preferiblemente, la viscosidad del aditivo medida en el artículo final es de aproximadamente 500.000, 1.500.000, 2.500.000 a aproximadamente 20.000.000, 35.000.000 o 50.000.000 cSt.

Ejemplos/combinaciones:

A. Un artículo moldeado por soplado que tiene al menos una capa, que comprende:
a) una resina termoplástica;
b) entre 0,1 % y 20 % de un aditivo que tiene una viscosidad mayor que 1.000.000 cSt,
en donde hay una diferencia en el índice de refracción de al menos 0,04 entre el aditivo y la resina termoplástica.

B. Un artículo moldeado por soplado según el apartado A, en donde el aditivo tiene una viscosidad de entre 1.000.000 cSt y 50.000.000 cSt.

C. Un artículo moldeado por soplado según el apartado A, en donde la resina termoplástica se selecciona de un grupo que consiste en tereftalato de polietileno (PET), glicol tereftalato de polietileno (PETG), poliestireno (PS), policarbonato (PC), cloruro de polivinilo (PVC), naftalato de polietileno (PEN), tereftalato de policiclohexilendimetileno (PCT), copolímero de PCT modificado con glicol (PCTG), copoliéster de ciclohexano dimetanol y ácido tereftálico (PCTA), tereftalato de polibutileno (PBCT), copolímero de acrilonitrilo y estireno (AS), copolímero de butadieno y estireno (SBC), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLPDE), polietileno de alta densidad (HDPE), propileno (PP) y una combinación de los mismos.

D. Un artículo moldeado por soplado según el apartado A, en donde la resina termoplástica es PET.

E. Un artículo moldeado por soplado según el apartado A, en donde el aditivo se selecciona del grupo que consiste en un alcohol, aceite, fluido de siloxano, agua, y una combinación de los mismos.

F. Un artículo moldeado por soplado según el apartado A, en donde el aditivo es fluido de siloxano que tiene una viscosidad de entre 1.500.000 cSt a 3.000.000 cSt.

G. Un artículo moldeado por soplado según el apartado A, que comprende de entre un 0,5 % a un 10 % de aditivo.

H. Un artículo moldeado por soplado según el apartado A, en donde el índice de refracción de la resina termoplástica es mayor que el del aditivo.

I. Un artículo moldeado por soplado según el apartado A, que comprende además entre 10 y 1000 dominios diferenciados del aditivo por 1000 μm^3 de la capa.

J. Un artículo moldeado por soplado según el apartado I, en donde al menos un 50 % de los dominios tienen una relación dimensional mayor que 0, preferiblemente entre 0,01 y 0,8.

K. Un artículo moldeado por soplado según el apartado I, en donde al menos un 50 % de los dominios diferenciados en la preforma y/o artículo terminado tienen una relación dimensional de entre 0,02 y 0,8.

L. Un método para fabricar un artículo moldeado por soplado que tiene al menos una capa, que comprende las etapas de:

a) formar una mezcla de moldeo por soplado añadiendo entre 0,1 % y 20 % de un aditivo que tiene una viscosidad mayor que 1.000.000 cSt a una resina termoplástica, en donde hay una diferencia en el índice de refracción de al menos 0,04 entre el aditivo y la resina termoplástica;

b) extruir la mezcla de moldeo por soplado para formar una preforma o parisón; y

c) moldear por soplado la preforma o parisón para formar un artículo.

M. Un método para fabricar un artículo moldeado por soplado según el apartado L, que comprende, además, formar una mezcla maestra mezclando el aditivo junto con un material vehículo antes de formar la mezcla de moldeo por soplado, en donde la relación entre el aditivo y material vehículo es de 35:65 a 65:35.

N. Un método según el apartado M, en donde el material vehículo se selecciona de un grupo que consiste en ceras de bajo peso molecular tales como cera montana (comercializada por Clariant con los nombres comerciales Licowax®, Licolube®, Licomont®), ceras de poliolefinas polares (comercializadas por Clariant® con el nombre comercial Licocene®, o por Honeywell® con el nombre comercial A-C performance additives), ceras de amida (comercializadas por Clariant® con el nombre comercial Licowax C®), HYTREL® y copolímeros de acrilato tales como Elvaloy AC® de Dupont® y poliésteres de copolímero de bajo punto de fusión, como Renol®, comercializados por Clariant®.

O. Un método para formar un parisón de preforma para moldeo por soplado; que comprende las etapas de:

a) formar una mezcla de moldeo por soplado añadiendo entre un 0,1 % y 20 % de un aditivo que tiene una viscosidad mayor que 1.000.000 cSt a una resina termoplástica, en donde hay una diferencia en el índice de refracción de al menos 0,04 entre el aditivo y la resina termoplástica;

b) extruir la mezcla de moldeo por soplado para formar la preforma o parisón.

Las dimensiones y valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos indicados. Sino que, salvo que se indique lo contrario, debe considerarse que cada dimensión significa tanto el valor indicado como un intervalo funcionalmente equivalente en torno a ese valor. Por ejemplo, una dimensión descrita como “40 mm” significa “aproximadamente 40 mm”.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo moldeado por soplado que tiene al menos una capa que comprende:

a) una resina termoplástica;
b) entre un 0,1 % y 20 % de un aditivo que tiene una viscosidad cinemática mayor que 1 m^2/s (1.000.000 cSt), medida según la mediciones de la viscosidad como se describe en la presente memoria, utilizando un reómetro DHR2 de TA Instruments o un equivalente a 23 ± 1 °C, utilizando placas paralelas de 25 mm, con una medición de frecuencia de 0,5 Hz al 1 % de tensión y con una distancia de muestra de 0,7 ± 0,2 mm,

en donde hay una diferencia en el índice de refracción de al menos 0,04 entre el aditivo y la resina termoplástica.

2. Un artículo moldeado por soplado según la reivindicación 1, en donde el aditivo tiene una viscosidad cinemática de entre 1 m^2/s (1.000.000 cSt) y 50 m^2/s (50.000.000 cSt).

3. Un artículo moldeado por soplado según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde la resina termoplástica es seleccionada de un grupo que consiste en tereftalato de polietileno (PET), glicol tereftalato de polietileno (PETG), poliestireno (PS), policarbonato (PC), cloruro de polivinilo (PVC), naftalato de polietileno (PEN), tereftalato de policiclohexilendimetileno (PCT), copolímero de PCT modificado con glicol (PCTG), copoliéster de ciclohexano dimetanol y ácido tereftálico (PCTA), tereftalato de polibutileno (PBCT), copolímero de acrilonitrilo y estireno (AS), copolímero de butadieno y estireno (SBC), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLPDE), polietileno de alta densidad (HDPE), propileno (PP) y una combinación de los mismos.

4. Un artículo moldeado por soplado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina termoplástica es PET.

5. Un artículo moldeado por soplado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el aditivo se selecciona del grupo que consiste en un alcohol, aceite, fluido de siloxano, agua, y una combinación de los mismos.

6. Un artículo moldeado por soplado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el aditivo es fluido de siloxano que tiene una viscosidad cinemática de entre 1,5 m^2/s (1.500.000 cSt) a 2 m^2/s (2.000.000 cSt).

7. Un artículo moldeado por soplado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende entre un 0,5 % y un 10 % de aditivo.

8. Un artículo moldeado por soplado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el índice de refracción de la resina termoplástica es mayor que el del aditivo.

9. Un artículo moldeado por soplado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende entre 10 y 1000 dominios diferenciados del aditivo por 1000 μm^3 de la capa.

10. Un artículo moldeado por soplado según la reivindicación 9, en donde al menos el 50 % de los dominios en el artículo tienen una relación dimensional mayor que 0.

11. Un artículo moldeado por soplado según la reivindicación 9 o 10, en donde al menos el 50 % de los dominios diferenciados del artículo tienen una relación dimensional de 0,02 a 0,8.

12. Un método para fabricar un artículo moldeado por soplado que tiene al menos una capa, que comprende las etapas de:

a) formar una mezcla de moldeo por soplado añadiendo entre un 0,1 % y 20 % de un aditivo que tiene una viscosidad cinemática mayor que 1 m^2/s (1.000.000 cSt), medida según la mediciones de la viscosidad como se describe en la presente memoria, utilizando un reómetro DHR2 de TA Instruments o un equivalente a 23 ± 1 °C, utilizando placas paralelas de 25 mm, con una medición de frecuencia de 0,5 Hz al 1 % de tensión y con una distancia de muestra de 0,7 ± 0,2 mm, a una resina termoplástica, en donde hay una diferencia en el índice de refracción de al menos 0,04 entre el aditivo y la resina termoplástica;
b) extruir la mezcla de moldeo por soplado para formar una preforma o parisón; y
c) moldear por soplado la preforma o parisón para formar un artículo.

13. Un método para fabricar un artículo moldeado por soplado según la reivindicación 12 que comprende además formar una mezcla maestra mezclando el aditivo junto con un material vehículo antes de formar la mezcla de moldeo por soplado, en donde la relación entre el aditivo y el material vehículo es de 35:65 a 65:35.

14. Un método según la reivindicación 12, en donde el material vehículo se selecciona de un grupo que consiste en ceras de bajo peso molecular tales como cera montana (comercializada por Clariant con los nombres comerciales Licowax®, Licolube®, Licomont®), ceras de poliolefinas polares (comercializadas por Clariant® con el nombre comercial Licocene®, o por Honeywell® con el nombre comercial A-C performance additives), ceras de amida (comercializadas por Clariant® con el nombre comercial de Licowax C®), HYTREL® y copolímeros de acrilato tales como Elvaloy AC® de Dupont® y poliésteres de copolímero de bajo punto de fusión, como Renol®, comercializados por Clariant®.

15. Método para formar un parisón de preforma para moldeo por soplado, que comprende las etapas de:

a) formar una mezcla de moldeo por soplado añadiendo entre un 0,1 % y 20 % de un aditivo que tiene una viscosidad cinemática mayor que 1 m^2/s (1.000.000 cSt), medida según la mediciones de la viscosidad como se describe en la presente memoria, utilizando un reómetro DHR2 de TA Instruments o un equivalente a 23 ± 1 °C, utilizando placas paralelas de 25 mm, con una medición de frecuencia de 0,5 Hz al 1 % de tensión y con una distancia de muestra de 0,7 ± 0,2 mm, a una resina termoplástica, en donde hay una diferencia en el índice de refracción de al menos 0,04 entre el aditivo y la resina termoplástica;
b) extruir la mezcla de moldeo por soplado para formar la preforma o parisón.

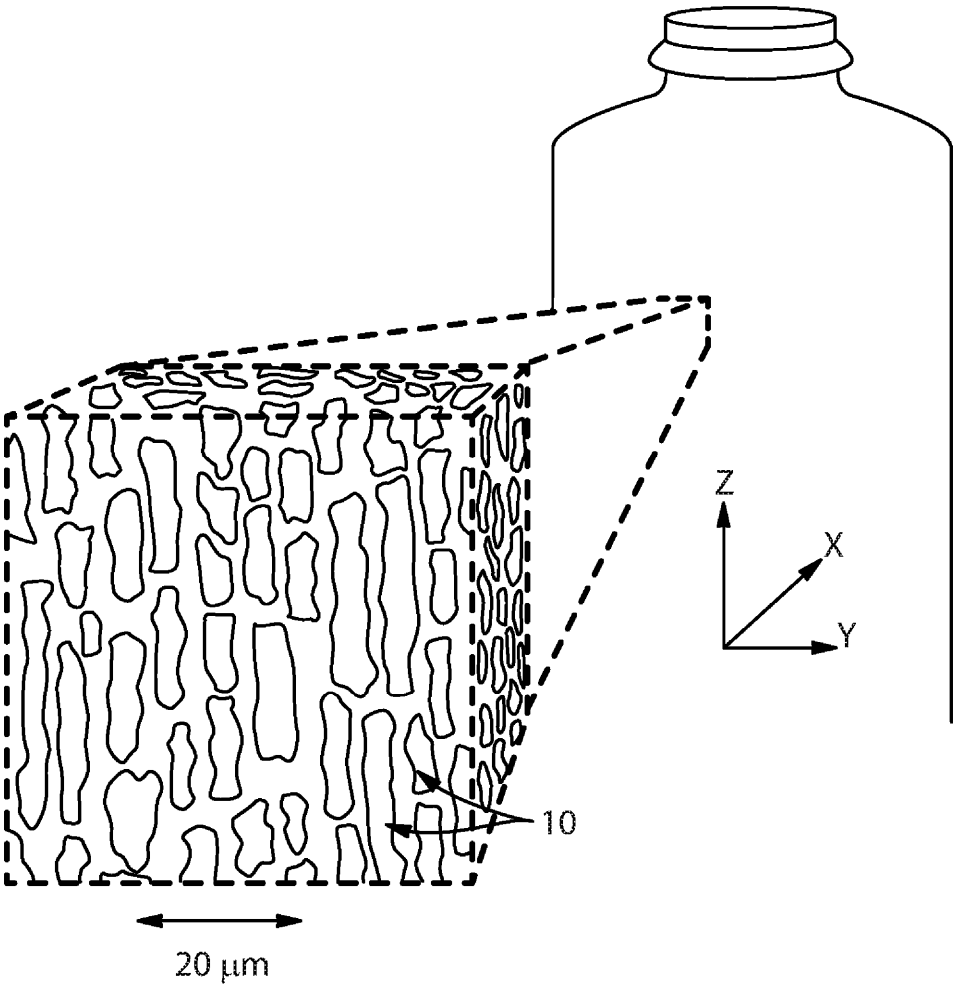

Fig. 1A

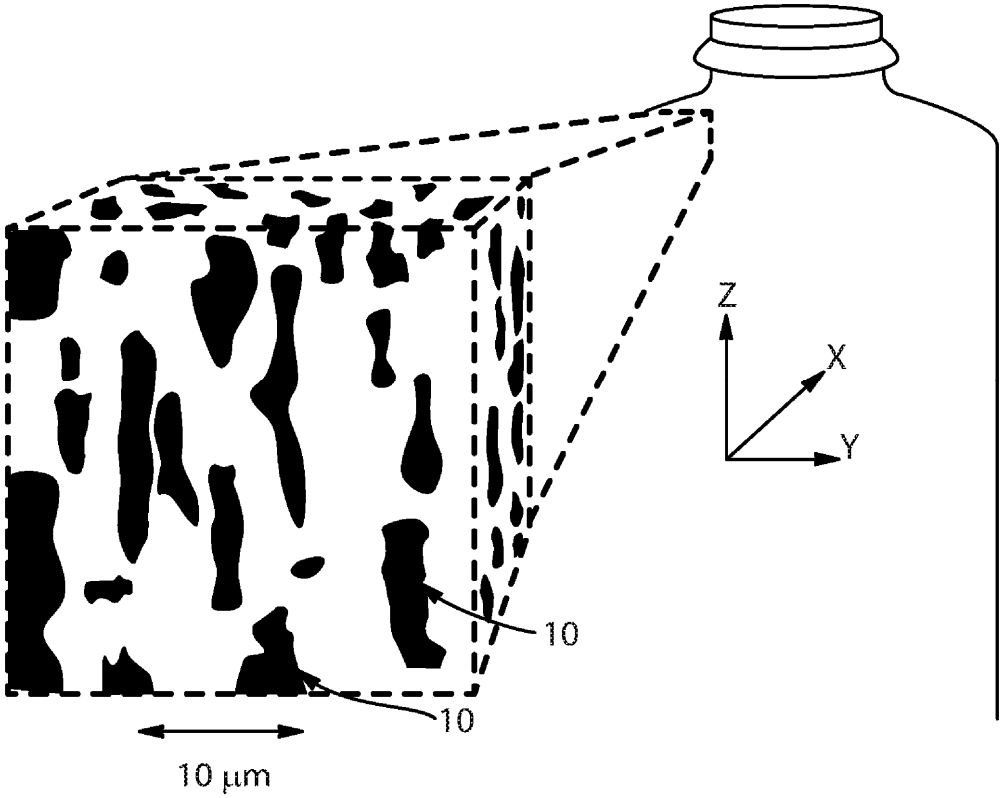

Fig. 1B

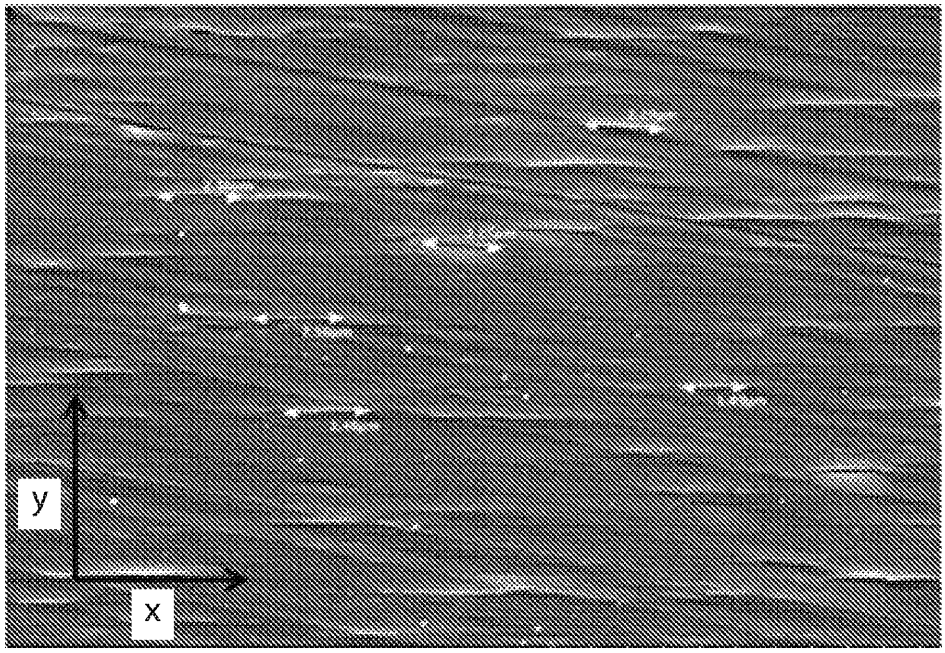

Fig. 2A

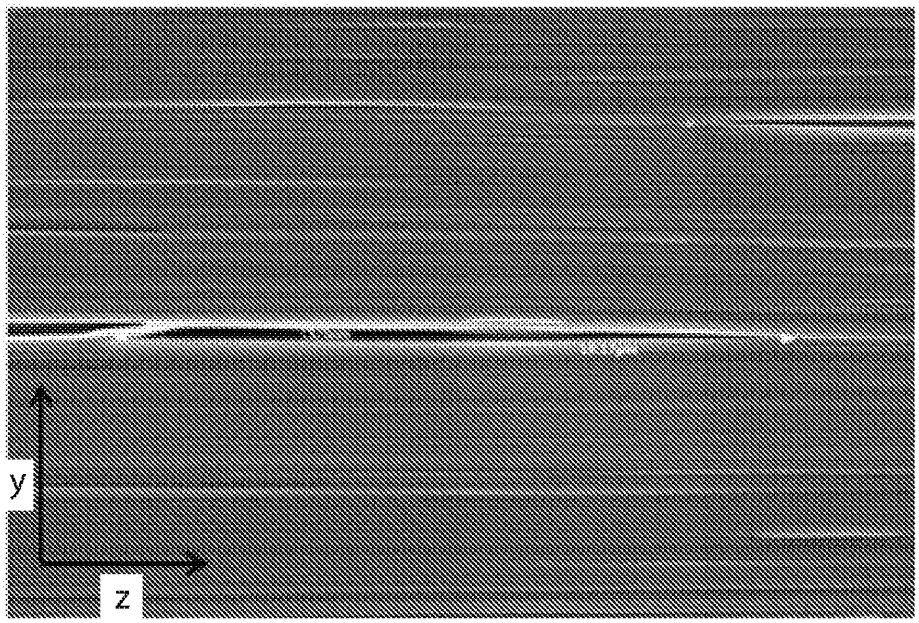

Fig. 2B

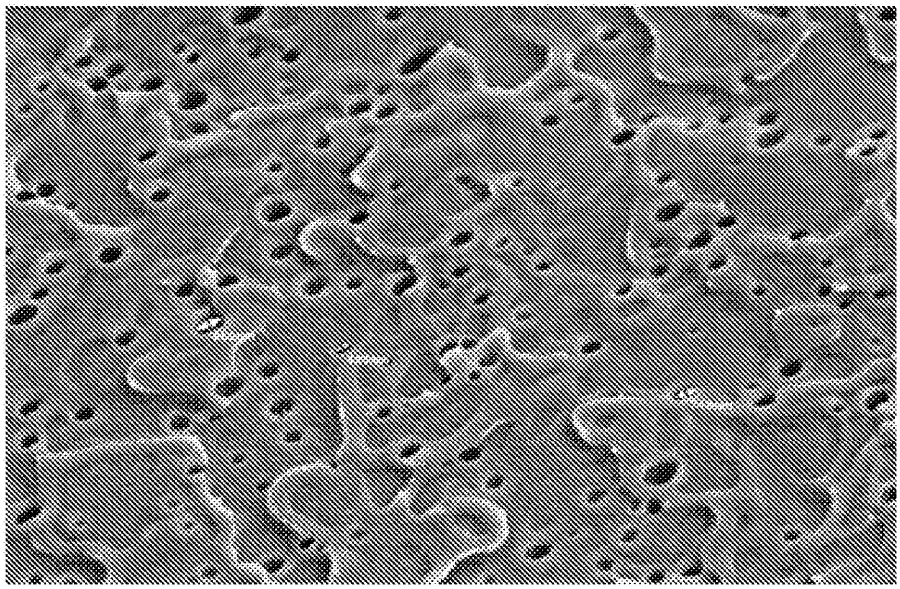

Fig. 2C

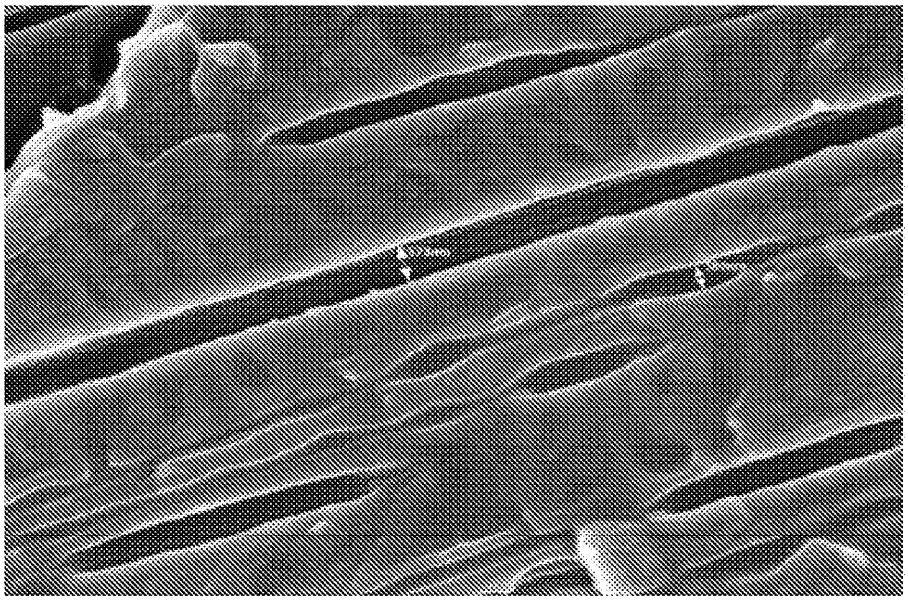

Fig. 2D