

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 530**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

B29C 49/24 (2006.01)

G09F 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2003 E 03717245 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 1501886**

54 Título: **Uso de películas de polipropileno para el etiquetado en el molde**

30 Prioridad:

24.04.2002 DE 10218246

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

15.11.2013

73 Titular/es:

**TREOFAN GERMANY GMBH & CO. KG (100.0%)
BERGSTRASSE
66539 NEUNKIRCHEN, DE**

72 Inventor/es:

**BUSCH, DETLEF;
KOCHEM, KARLHEINZ;
SCHMITZ, BERTRAM y
TEWS, WILFRID**

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 429 530 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

Uso de películas de polipropileno para el etiquetado en el molde.

La presente invención describe el uso de una película de polipropileno biaxialmente orientada como una etiqueta en el molde en el moldeado por soplado.

- 5 Las películas de etiqueta cubren un área extensa y técnicamente compleja. Se hace una distinción entre diversas técnicas de etiquetado, que difieren fundamentalmente con respecto a las condiciones del procedimiento y hacen inevitablemente diferentes requerimientos técnicos de los materiales de etiqueta. Un aspecto común de todos los procedimientos de etiquetado es que el resultado final debe de ser el etiquetado de contenedores de una manera visualmente agradable en donde una buena adhesión al contenedor etiquetado se debe asegurar.
- 10 En los procedimientos de etiquetado, diferentes técnicas se usan para aplicar la etiqueta. Se hace una distinción entre las etiquetas autoadhesivas, etiquetas aplicadas alrededor, etiquetas de contracción, etiquetas en el molde, etiquetado de parche, etcétera. El uso de una película termoplástica como una etiqueta es posible en todos los procedimientos de etiquetado diferentes.
- 15 En el etiquetado en el molde también, se hace una distinción entre diferentes técnicas en donde las condiciones del procesamiento diferentes se usan. Una característica común de todos los procedimientos de etiquetado en el molde es que la etiqueta participa en el procedimiento de formación del contenedor verdadero y se aplica durante este último. Sin embargo, muy diferentes procedimientos de formación se usan en la presente, tal como por ejemplo, el procedimiento de moldeado por inyección, el procedimiento de moldeado por soplado y el procedimiento de termoformación.
- 20 En el procedimiento de moldeado por inyección, una etiqueta es colocada en el molde de inyección y un plástico fundido es inyectado sobre la parte posterior. Debido a las altas temperaturas y presiones, la etiqueta se une al moldeado por inyección y llega a ser una parte integral, no desprendible del moldeado. Este procedimiento se usa para producir, por ejemplo, tubos y tapas de helado o tubos de margarina.
- 25 En este procedimiento, las etiquetas individuales se toman desde una pila o se cortan desde un rodillo y se colocan en el molde de inyección. El molde aquí se diseña de tal manera que la corriente de fundido se inyecta de tras de la etiqueta y el frente de la película está en contacto con la pared del molde de inyección. Durante la inyección, el material fundido en caliente se une a la etiqueta. Después de la inyección, el molde se abre y el moldeado con la etiqueta es expulsado y se enfría. En el resultado, la etiqueta se debe adherir al contenedor de una forma libre de pliegues y visualmente perfecto.
- 30 Durante la inyección, la presión de inyección se encuentra en la escala de 300 a 600 bar. Los plásticos usados tienen un índice de flujo de fundido de alrededor de 40g/10min. Las temperaturas de inyección dependen del plástico empleado. En algunos casos, el molde es adicionalmente enfriado y para evitar que el moldeado se adhiera al molde.
- 35 En el caso de una termoformación, las hojas de plástico grueso, no orientadas, usualmente PP o PS fundido, en un grosor de cerca de 200 μ m se calientan y estiran o presionan en un molde correspondiente por medio de moldes de vacío o moldes macho. También en la presente la etiqueta individual es colocada en el molde y se une al contenedor real durante el procedimiento de moldeado. Temperaturas considerablemente bajas se usan, lo que quiere decir que la adhesión de la etiqueta al contenedor puede ser un factor crítico. Se debe asegurar una buena adhesión aún a estas temperaturas bajas de procesamiento. Las velocidades de procesamiento en este procedimiento son más
- 40 bajas que en el moldeado por inyección.
- 45 El etiquetado directo en el molde también es posible en el moldeado por soplado de contenedores o artículos huecos. En este procedimiento, un tubo fundido es extruido verticalmente hacia abajo a través de un troquel anular. Un molde dividido verticalmente se cierra y rodea el tubo, que es apretado en el extremo inferior en el procedimiento. En el extremo superior, un mandril de soplado es insertado, formando la abertura del moldeado. Se alimenta aire al tubo fundido caliente a través de un mandril de soplado, provocando que se expanda y entre en contacto con las paredes internas del molde. En el procedimiento, la etiqueta debe unirse al plástico viscoso del tubo fundido. El molde es abierto subsiguientemente, y la longitud en exceso es cortada en la abertura formada. El contenedor formado y etiquetado es expulsado y se enfría.
- 50 En estos procedimientos de moldeado por soplado, la presión durante la inflación del tubo fundido es de cerca de 4-15 bar y las temperaturas son significativamente inferiores a las del moldeado por inyección. Los materiales plásticos tienen un MFI más bajo que en el moldeado por inyección a fin de formar un tubo fundido dimensionalmente estable y por tanto con un comportamiento diferente durante el procedimiento de enfriado a diferencia de los materiales de baja viscosidad para el moldeado por inyección.
- 55 En estos procedimientos de moldeado por soplado también, las películas biaxialmente orientadas elaboradas de termoplásticos son empleadas de manera incrementada para el etiquetado de contenedores durante el moldeado.

Para este propósito, las películas deben tener un perfil de propiedad seleccionado a fin de asegurar que la película de etiqueta y el moldeado por soplado estén en contacto uniforme y libre de burbujas uno de otro y de que se unan entre sí. Diversas soluciones se han propuesto para esto en la técnica anterior.

5 Por ejemplo, se sabe de la técnica anterior que inclusiones de aire, que, como burbujas grandes, que dañan la apariencia y adhesión, se pueden reducir en el moldeado por soplado en el molde a través de una rugosidad superficial particular de la película.

10 Para este fin, la película debe de tener una rugosidad en el lado que encara al contenedor en la escala de μm lo que permite la expulsión del aire durante el etiquetado. Tales rugosidades son producidas, por ejemplo, mediante una formulación especial de la capa superior de películas de capas múltiples o a través de la estructuración de la superficie.

15 De este modo, el documento US 5,254,302 describe una película BOPP cuyo lado anverso ha sido modificado al estampar en relieve una estructura superficial definida. Después del estampado en relieve, la película es revestida en este lado con un sistema adhesivo fundido en caliente de tal manera que la estructura superficial es retenida. El sistema adhesivo asegura la adhesión de la película de etiqueta al moldeado, y la superficie estructurada previene la formación de burbujas.

La patente de E.U.A. 4,986,866 describe una película de etiqueta similar a un papel, de capas múltiples que tiene una capa superior sellable por calentamiento que es estampada en relieve mecánicamente por medio de rodillos antes del procedimiento de estirado. En la presente también, ésta estructura superficial es propuesta para asegurar la remoción de aire y facilitar la adhesión libre de burbujas de la etiqueta.

20 De 199 49 898 describe el uso de una película de polipropileno que tiene una rugosidad promedio de por lo menos $3.5 \mu\text{m}$ para el etiquetado en el procedimiento de moldeado por soplado. Esta rugosidad es producida a través de una mezcla de polipropileno en la capa superior, esta mezcla que consiste de polipropileno y polímeros termoplásticos incompatibles o parcialmente compatibles.

25 Además de estas burbujas, un efecto indeseable independiente que también se presenta durante el etiquetado de moldeado por soplado es la formación del llamado arrugamiento. Este efecto no tiene nada que ver con las burbujas grandes formadas a través de una remoción deficiente de aire. El arrugamiento no aparece en la forma de burbujas individuales de tamaño variable, sino que la superficie de etiqueta total es desigual con una cierta regularidad, de manera que la apariencia es muy similar a la estructura superficial de una naranja, y por tanto frecuentemente es conocida como arrugamiento tipo naranja. Este defecto es a veces también conocido como efecto parecido al cuero.

30 Diversas soluciones se han propuesto para reducir el efecto de arrugamiento. Una dirección de desarrollo se basa en asumir que el arrugamiento se forma debido a la contracción del contenedor moldeado por soplado durante el enfriamiento. Por otra parte, los moldeados en el moldeado por inyección en el molde también se contraen considerablemente durante el enfriamiento, pero este procedimiento es mucho menos susceptible a interferir en los efectos de arrugamiento.

35 El documento EP 0 559 484 describe una película para el etiquetado en el molde, sin hacer distinción entre el moldeado por inyección en el molde y el moldeado por soplado en el molde. La película tiene una capa superior de polietileno y sustancias de relleno que se aplican a una capa base que contiene vacuola. La capa de polietileno encara el contenedor, y capas adicionales se pueden aplicar a la parte externa opuesta. De acuerdo a esta enseñanza, la ocurrencia de un efecto del tipo de cuero se puede ocultar a través de capas externas pigmentadas adicionalmente.

40 EP 0 546 741 describe una película que tiene una capa superior que contiene vacuola que aplica a una capa base que no contiene vacuola. La capa superior que contiene vacuola encara al contenedor durante el procedimiento en el molde. De acuerdo a esta enseñanza, el arrugamiento es formado debido a la contracción de la película de etiqueta que contiene vacuola durante el moldeado por inyección y que se puede evitar al prevenir una formación excesiva de vacuola y reducir el contenido de sustancia del relleno de la película.

45 Por el contrario, WO00/12288 muestra que la contracción concomitante controlada de la etiqueta resulta en la ocurrencia de menos arrugamiento y propone un mejoramiento al efecto de arrugamiento durante el moldeado por soplado por medio de ciertas propiedades de contracción de la película. De acuerdo a este propósito, la película de etiqueta en el molde debe tener una contracción de menos de 4% en ambas direcciones a 130°C y 10 min. Esta contracción resulta en la formación de menos arrugamiento durante el etiquetado del moldeado por soplado. Sin embargo, esta enseñanza al mismo tiempo confirma que una densidad excesivamente baja a su vez resulta en una formación incrementada de arrugamiento. Por tanto es también recomendado que la densidad de la película se mantenga en la escala de 0.65 a 0.85 g/cm^3 .

En la práctica, se encuentra que los procedimientos de moldeado por soplado significativamente son más susceptibles a los efectos de arrugamiento durante el etiquetado que en los procedimientos de etiquetado en el molde durante el moldeado por inyección.

5 Ninguna de las enseñanzas conocidas resuelve el problema de la formación de arrugamiento durante el uso de películas biaxialmente orientadas en el moldeado por soplado en el molde a un grado satisfactorio o de que tengan otras serias desventajas. Aunque las medidas propuestas exhiben resultados confiables en algunos casos en aplicaciones de moldeado por inyección, la apariencia de la etiqueta en el contenedor en el procedimiento de moldeado por soplado aún sigue siendo insatisfactoria y considerablemente dañada por el arrugamiento.

10 El documento EP 0 865 909 describe el uso de películas "con micro-lagunas" para etiquetas. La película comprende un agente β -nucleante, que, durante el enfriamiento de la película fundida, produce una proporción incrementada de polipropileno β -cristalino en la pre-película. Durante el estiramiento de la pre-película, las "micro-lagunas" se producen. Se ha descrito que la película tiene buena imprimibilidad.

15 El documento EP 0 865 909 A describe películas poliméricas con una capa de resina polimérica de propileno, que incluye cámaras huecas. Al respecto se obtienen las cámaras huecas mediante estiramiento de una película que contiene la forma β de polipropileno. Las películas poliméricas que pueden obtenerse así muestran una baja carga estática al desenrollar los rollos en aplicaciones de etiquetado y también al desapilar etiquetas prefabricadas.

20 El documento WO 99/55518 A1 se refiere a una película porosa opaca, basada en polipropileno muy cristalino, que presenta un elevado módulo y una reducida contracción, así como una baja deformación con el calor. Las películas orientadas biaxialmente, monocapa, con un espesor de 1,75*0,0254 mm a 4*0,0254 mm, pueden utilizarse sin que se formen grietas capilares y sin otras deficiencias de uso, que se observan cuando se utilizan etiquetas en el molde convencionales.

25 El documento US 5 231 126 se ocupa de la obtención de polipropileno cristalino β isotáctico con elevada pureza y una gran estabilidad térmica mediante cristalización de fusión en presencia de un agente nucleante de dos componentes. El medio de nucleación de dos componentes se forma mezclando un 0,0001-1% en peso de un ácido bibásico con 0,001-1% en peso de un óxido, hidróxido o de una sal ácida de un metal del grupo IIA. El polipropileno β -cristalino isotáctico puede utilizarse para fabricar moldes de extrusión con elevada resistencia a los golpes, de películas porosas y de fibras huecas porosas.

El objetivo de la presente invención es proporcionar una película de etiqueta que no tenga un arrugamiento en el etiquetado en el molde en el procedimiento de moldeado por soplado.

30 El objetivo en el cual la invención se basa es logrado mediante el uso de una película microporosa biaxialmente orientada que comprende polipropileno y agente β -nucleante y cuya microporosidad es generada mediante la conversión de polipropileno β -cristalino durante el estiramiento de la película, para el etiquetado de contenedores durante el moldeado por soplado, teniendo la película una densidad de $< 0,5 \text{ g/cm}^3$.

35 Se ha encontrado que una película que tiene una capa microporosa se puede usar exitosamente en el etiquetado de moldeado por soplado y no se presenta de ninguna forma el arrugamiento bajo una amplia variedad de condiciones de procesamiento si esta microporosidad es generada indirectamente por medio de agentes β -nucleantes. Estas estructuras producidas de esta manera difieren de manera significativa de aquellas películas que contiene vacuola convencional.

40 Las figuras 2a y 2b muestran la estructura típica de una capa que contiene vacuola en sección transversal (2a) y en vista en planta (2b). La incompatibilidad de las partículas que inician la vacuola provocan rasgaduras entre la superficie de la partícula y la matriz polimérica durante el estiramiento, y una cavidad llena con aire cerrada se forma, que es referida como las vacuolas. Estas vacuolas están distribuidas en toda la capa y reducen la densidad de las películas o de la capa. Sin embargo, estas películas continúan exhibiendo una buena acción de barrera, por ejemplo contra el vapor de agua debido a que las vacuolas son cerradas y la estructura como un todo es impermeable.

45 Por el contrario, la capa porosa es permeable al gas y exhibe, como es evidente a partir de las figuras 1a (vista en planta) y 1b (sección transversal), una estructura de red de poro abierto. Esta estructura no se forma debido a las sustancias de relleno incompatibles, sino a través de un procedimiento completamente diferente técnicamente. La capa microprosa comprende polipropileno y un agente β -nucleante. Esta mezcla de propileno y agente β -nucleante primeramente es, como en la producción usual de películas, fundida en un extrusor y extruida a través de un troquel de hendidura como una película de fundido sobre un rodillo frío. El agente β -nucleante promueve la cristalización de polipropileno β -cristalino durante el enfriamiento de la película fundida, de manera que una pre-película no estirada que tiene un contenido alto de polipropileno β -cristalino se forma. Durante el estiramiento de esta pre-película, las condiciones de temperatura y estiramiento se pueden seleccionar de manera que los β -cristalitos son convertidos en la fase alfa térmicamente más estable del polipropileno. Debido a que la densidad de los β -cristalitos es inferior, está

conversión es acompañada por una contracción de volumen y resulta de esta manera en la estructura característica porosa, similar a una red con orificios.

5 Ambos procedimientos son conocidos per se de la técnica anterior. Sorprendentemente, se ha encontrado que una película que tiene una capa porosa no tiene un arrugamiento si se emplea como una película de etiqueta en el procedimiento de moldeado por soplado. Las películas opacas que tienen una capa que contienen vacuola producen el arrugamiento indeseado en el procedimiento de moldeado por soplado.

10 La composición de la capa microporosa, también referida como capa posteriormente, ahora se describe con mayor detalle. La capa microporosa comprende homopolímero de propileno y/o un copolímero de bloque de propileno si se desea adicionalmente otras poliolefinas, y por lo menos un agente β -nucleante, y si se desea, aditivos
15 adicionalmente convencionales, por ejemplo estabilizantes, neutralizantes, lubricantes, antiestáticos y pigmentos en cantidades efectivas en cada caso. En general, las sustancias de relleno de iniciación de vacuola incompatibles adicionales, tal como el carbonato de calcio o poliésteres, tal como PET o PBT, se omiten, de manera que la capa comprende menos de 5% en peso, preferiblemente de 0 a lo más 1% en peso, de estas sustancias de relleno de inicio de vacuola. Tales cantidades pequeñas pueden entrar en la capa, por ejemplo, a través de la incorporación de una película rectificada.

En general, la capa comprende por lo menos 70% en peso, preferiblemente de 80 a 99.95% en peso, en particular de 90 a 97% en peso, de un homopolímero de propileno y/o copolímero de bloque de propileno y de 0.001 a 5% en peso, preferiblemente de 0.1 a 3% en peso, de por lo menos un agente β -nucleante, en el caso en que se base en el peso de la capa.

20 Los homopolímeros de propileno adecuados comprenden de 80 a 100% en peso, preferiblemente de 90 a 100% en peso, de unidades de propileno y tienen un punto de fusión de 140°C o mayor, preferiblemente de 150 a 170°C, y generalmente un índice de flujo de fundido de 0.5 a 10 g/10 min., preferiblemente de 2 a 8 g/10 minuto, a 230°C y una fuerza de 2.16 kg (DIN 53735). Los homopolímeros de propileno isotácticos que tienen un contenido atáctico de 15% en peso o menos son polímeros de propileno preferidos para la capa, con el homopolímero de propileno isotáctico siendo particularmente preferido.

25 Los copolímeros de bloque de propileno adecuados comprenden predominante, es decir más de 50% en peso, preferiblemente de 70 a 99% en peso, en particular de 90 a 99% en peso, de unidades de propileno. Los comonómeros adecuados en cantidades correspondientes son etileno, butileno u homólogos de alqueno superiores, entre los cuales se prefiere el etileno. El índice de flujo de fundido de los copolímeros de bloque se encuentra en la escala de 1 a 15 g/10 minuto, preferiblemente de 2 a 10 g/10 minuto. El punto de fusión es arriba de 140°C, preferiblemente en la escala de 150 a 165°C.

Los porcentajes en peso indican que se basan en el polímero respectivo.

35 Mezclas de homopolímero de propileno y copolímero de bloque de propileno comprenden estos dos componentes en cualquier proporción de mezclado deseada. La proporción de homopolímero de propileno con copolímero de bloque de propileno preferiblemente se encuentra en la escala de 10:90 a 90:10, preferiblemente de 20:70 a 70:20. Tales mezclas de homopolímero y copolímero de bloque particularmente son preferidas y mejoran la apariencia de la capa microporosa.

40 Si se desea, la capa porosa puede comprender otras poliolefinas además del homopolímero de propileno y/o copolímero de bloque de propileno. La proporción de estas otras poliolefinas generalmente es inferior a 30% en peso, preferiblemente en la escala de 1 a 20% en peso. Otras poliolefinas son, por ejemplo copolímeros aleatorios de etileno y propileno que tienen un contenido de etileno de 20% en peso o menos, copolímeros aleatorios de propileno con C₄-C₈-olefinas que tienen un contenido de olefina de 20% en peso o menos, terpolímeros de propileno, etileno y butileno que tienen un contenido de etileno de 10% en peso o menos y que tienen un contenido de butileno de 15% en peso o menos, o polietilenos, tal como HDPE, LDPE, VLDPE, MDPE y LLDPE.

45 Los agentes β -nucleantes adecuados para la capa microporosa básicamente son todos los aditivos conocidos que promueven la formación de β -cristales en el enfriamiento de un fundido de polipropileno, los agentes β -nucleantes de ese tipo, y también su modo de acción en una matriz de polipropileno, se conocen per se a partir de la técnica anterior y se describen con mayor detalle posteriormente.

50 Varias fases cristalinas de polipropileno son conocidas. Durante el enfriamiento de un fundido, el PP β -cristalino, cuyo punto de fusión es de cerca de 158-162°C, normalmente se forma predominantemente. Por medio de un programa de temperatura particular, una proporción pequeña de la fase β -cristalina, que tiene un punto de fusión significativamente inferior de 148-150°C, en comparación con la α -modificación monoclinica, se puede producir durante el enfriamiento. Son conocidos los aditivos de la técnica anterior que resultan en una proporción incrementada de la β -modificación cuando el polipropileno se cristaliza, por ejemplo γ -quinacridonas, dihidroquinacridinas o sales de calcio de ácido ftálico.

55

5 Para los propósitos de la presente invención, agentes β -nucleantes altamente activos que producen un contenido β de 30-90%, preferiblemente 50-80%, durante el enfriamiento de la película fundida preferiblemente se emplean en la capa porosa. Adecuado para este propósito es, por ejemplo un sistema de nucleación de dos componentes que comprende carbonato de calcio y ácidos dicarboxílicos orgánicos que se describen en DE 3610644, que es expresamente incorporada en la presente para referencia. Particularmente conveniente son las sales de calcio de ácidos dicarboxílicos, tal como pimeleato de calcio o suberato de calcio, como se describe en DE 4420989, que es asimismo expresamente incorporada en la presente para referencia. Las dicarboxamidas descritas en EP-0557721, particular N,N-diciclohexil-2,6-naftalendicarboxamidas, también son adecuadas como agentes β -nucleantes.

10 Además de los agentes nucleantes, en mantenimiento de una cierta escala de temperatura y tiempos de residencia a estas temperaturas es importante para lograr un alto contenido de polipropileno β -cristalino. El enfriamiento de la película fundida preferiblemente toma lugar a una temperatura de cerca de 60 a 130°C, en particular de 80 a 120°C. El enfriamiento lento también promueve el crecimiento de los β -cristalitos, por tanto la velocidad de separación, es decir la velocidad a la cual la película fundida corre sobre el primer rodillo frío, debe ser lenta a fin de que los tiempos de residencia solicitados a las temperaturas seleccionadas, sean lo suficientemente largos. La velocidad de separación preferiblemente es inferior a 25 m/min, en particular de 1 a 20 m/min.

15 Las modalidades particularmente preferidas comprenden de 0.001 a 5% en peso, preferiblemente de 0.05 a 0.5% en peso, en particular de 0.1 a 0.3% en peso, de pimelato de calcio o suberato de calcio en la capa microporosa que comprende homopolímero de propileno.

20 En general, la película de etiqueta microporosa es de una sola capa y consiste solamente de la capa microporosa. Sin embargo, puede ir, sin mencionar que es una película de capa sencilla, si se desea, provista con un impreso o un revestimiento antes de ser empleada como película de etiqueta en el moldeado por soplado. Para las modalidades de capa sencilla de este tipo, el grosor de la película, es decir la capa porosa, se encuentra en la escala de 20 a 100 μm , preferiblemente de 30 a 80 μm .

25 Si se desea, la capa microporosa puede estar provista en la parte exterior con un tratamiento coronal, llama o de plasma a fin de mejorar la adhesión a las tintas de estampado o revestimientos.

30 La densidad de la capa microporosa es de menos de 0.5 g/m^3 . Sorprendentemente, se ha encontrado que una densidad particularmente baja no resulta, como en el caso de las películas opacas que contienen vacuola, en un incremento en el efecto de arrugamiento. En lo que concierne a las películas opacas que contienen vacuola, especificaciones relevantes muestran que una densidad excesivamente baja resulta en un efecto de arrugamiento incrementado debido a las lagunas excesivas. Sorprendentemente, este no es el caso para las películas porosas. La densidad puede ser reducida a valores extremadamente bajos y la película sin embargo puede ser aplicada perfectamente durante el moldeado por soplado sin que se presente un arrugamiento.

35 En una modalidad adicional, la capa microporosa puede estar provista con una capa superior adicional, con la capa microporosa, durante el uso de acuerdo con la invención de esta modalidad de capas múltiples, encarando el contenedor y la unión al moldeado durante el moldeado por soplado. La capa superior adicional correspondientemente forma la parte externa. La capa superior adicional se puede aplicar, por ejemplo, mediante laminado de la capa porosa a una película adicional. Esta es preferiblemente una capa superior co-extruida.

40 La capa superior co-extruida opcionalmente comprende generalmente por lo menos 70% en peso, preferiblemente de 75 a < 100% en peso, en particular de 90 a 98% en peso, de una poliolefina, preferiblemente de un polímero de propileno y opcionalmente aditivos convencionales, tal como neutralizantes, estabilizantes, antiestáticos, lubricantes, por ejemplo amidas de ácido graso o siloxanos o agentes anti-bloqueo en cantidades efectivas en cada caso.

45 El polímero de propileno de la capa superior es, por ejemplo, un homopolímero de propileno, como ya se describió anteriormente para la capa porosa, o un copolímero de propileno y etileno o propileno y butileno o propileno y otra olefina que tenga de 5 a 10 átomos de carbono. Para los propósitos de la invención, los terpolímeros de etileno y propileno y butileno o etileno y propileno y otra olefina que tienen de 5 a 10 átomos de carbono son adecuados para la capa superior. También es posible emplear mezclas o combinaciones de dos o más de los copolímeros y terpolímeros.

50 Para la capa superior, se da preferencia a los copolímeros aleatorios de etileno-propileno y terpolímeros de etileno-propileno-butileno, en particular copolímeros de etileno-propileno aleatorios que tienen un contenido de etileno de cerca de 2 a 10% en peso, preferiblemente de 5 a 8% en peso, o terpolímeros aleatorios de etileno-propileno-1-butileno que tienen un contenido de etileno de cerca de 1 a 10% en peso, preferiblemente de 2 a 6% en peso, y un contenido de 1-butileno de cerca de 3 a 20% en peso, preferiblemente de 8 a 10% en peso, en cada caso basado en el peso del copolímero o terpolímero.

55 Los copolímeros y terpolímeros aleatorios descritos anteriormente generalmente tienen un índice de flujo de fundido de cerca de 1.5 a 30 $\text{g}/10 \text{ min}$, preferiblemente de 3 a 15 $\text{g}/10 \text{ min}$. El punto de fusión se encuentra en la escala de 105°C a 140°C. La mezcla anteriormente descrita de copolímeros y terpolímeros tiene un índice de flujo de fundido

ES 2 429 530 T3

de cerca de 5 a 9 g/10 min y un punto de fusión de cerca de 120 a 150°C. Todos los índices de flujo de fundido indicados anteriormente son medidos a 230°C y a una fuerza de 2.16 kg (DIN 53735).

5 El grosor de esta capa superior generalmente se encuentra en la escala de 1 a 5 μm . Si se desea, la superficie de esta capa superior se puede proporcionar con un tratamiento coronal, de llama o tratamiento de plasma a fin de mejorar la imprimibilidad. La densidad de la película solamente se incrementa de manera significativa a través de la capa superior no porosa, que también no contiene vacuolas, en comparación con modalidades de capas sencillas y por tanto generalmente se encuentra en la escala de 0.25 a 0.8 g/cm³, preferiblemente de 0.25 a 0.6 g/cm³, en particular, <0.5 g/cm³, para estas modalidades.

10 Si se desea, la capa superior adicionalmente puede comprender aditivos convencionales, tal como estabilizadores, neutralizantes, agentes antibloqueo, lubricantes, antiestáticos, etc., en cantidades convencionales en cada caso.

La película porosa para el uso de acuerdo a la invención preferiblemente es producida por el procedimiento de extrusión o el procedimiento de extrusión o procedimiento de co-extrusión que se conoce per se.

15 En este procedimiento, el polipropileno, que se mezcla con el agente de β -nucleante, es fundido en un extrusor y es extruido a través de un troquel de película plana sobre un rodillo de separación, sobre el cual el fundido solidifica con formación de los β -cristalitos. En el caso de la modalidad de doble capa, la co-extrusión correspondiente se lleva a cabo junto con la capa superior. Las temperaturas de enfriamiento y tiempos de enfriamiento se seleccionan de manera que el contenido más alto posible de polipropileno β -cristalino se forme en la pre-película. Posteriormente, esta pre-película que tiene un contenido alto de polipropileno β -cristalito es estirado biaxialmente de tal manera que la conversión de los β -cristalitos en alfa polipropileno se presente durante el estiramiento. La película estirada biaxialmente finalmente es termofijada y opcionalmente tratada con un procedimiento coronal, de plasma o de llama en una superficie.

20 El estiramiento biaxial (orientación) generalmente se realiza sucesivamente, con estiramiento preferiblemente primero realizado longitudinalmente (en la dirección de la máquina) y después transversalmente (perpendicular a la dirección de la máquina).

25 El rodillo de separación o rodillos de separación se mantienen a una temperatura de cerca de 60 a 130°C, preferiblemente de 80 a 120°C a fin de promover la formación de un alto contenido de polipropileno β -cristalino.

30 Durante el estiramiento en la dirección longitudinal, la temperatura es inferior a 140°C, preferiblemente de 90 a 125°C. La proporción de estiramiento se encuentra en la escala de 3:1 a 5:1. El estiramiento en la dirección transversal se realiza a una temperatura de más de 140°C, preferiblemente de 145 a 160°C. La proporción de estiramiento transversal se encuentra en la escala de 3:1 a 6:1.

El estiramiento longitudinal convenientemente se realizará con la ayuda de dos rodillos que corren a diferentes velocidades correspondientemente a la proporción de estiramiento objetivo, y el estiramiento transversal convenientemente se realizará con la ayuda de un marco de tender correspondiente.

35 El estiramiento biaxial de la película generalmente es seguido por la termofijación (tratamiento con calor) de la misma, durante lo cual la película se mantiene a una temperatura de cerca de 110 a 150°C por cerca de 0.5 a 10 seg. La película posteriormente es enrollada de una manera convencional usando el dispositivo de enrollado.

Preferiblemente, como se mencionó anteriormente, el estiramiento biaxial normalmente seguido por el tratamiento coronal, de plasma o de llama de una superficie de la película por uno de los métodos conocidos.

40 Para el tratamiento coronal alterno, la película se pasa entre dos elementos conductores que sirven como electrodos, con un voltaje alto, normalmente un voltaje alternante (cerca de 10,000 V y 10,000 Hz), siendo aplicado entre los electrodos en donde se puede presentar las descargas de dispersión o corona. La descarga de dispersión o corona provoca que el aire arriba de la superficie de la película se ionice y reaccione con las moléculas de la superficie de la película, de manera que inclusiones polares se forman en la matriz polimérica no polar esencialmente. Las intensidades del tratamiento se encuentran en la escala usual, de cerca de 38 a 45 mN/m siendo lo preferido.

Este procedimiento proporciona una película porosa que tiene una apariencia opaca. La capa porosa tiene una estructura similar a una red (véase figuras 1a y 1b) que son permeables a los gases. En general, estas películas tienen un valor Gurely en la región de >50 seg. y una porosidad en la escala de 5 a 8%.

50 De acuerdo con la invención, la película porosa se emplea en el procedimiento de moldeo por soplado. Detalles del procedimiento de moldeo por soplado se han descrito anteriormente junto con la técnica anterior. La película porosa preferiblemente se usa para el etiquetado de contenedores de polietileno durante el moldeo por soplado.

Los procedimientos de moldeo por soplado también son descritos, por ejemplo en ISDN 3-446-15071-4, que es expresamente incorporada en la presente para referencia.

Las materias primas y películas se caracterizan usando los métodos de medición siguientes:

Índice de flujo de fundido

El índice de flujo de fundido de los polímeros de propileno se miden de acuerdo con DIN 53 735 a una carga de 2.16 kg y 230°C y a 190°C y 2.16 kg para los polietilenos.

5 Puntos de fusión

La medición DSC, máximos de la curva de fusión, proporción de calentamiento 20 K/min.

Densidad

La densidad se determina de acuerdo con DIN 53-479, método A.

La invención ahora es explicada a través de los siguientes ejemplos.

10 **EJEMPLO 1**

Una película de capa sencilla es extruida mediante el procedimiento de extrusión a partir de un troquel de película plana a una temperatura de extrusión de 245°C. La película tiene la siguiente composición:

- | | | |
|----|----------------------|---|
| 15 | cerca de 50% en peso | de homopolímero de propileno (PP) que tiene un contenido de n-heptano soluble de 4.5% en peso (con base en 100% de PP) y un punto de fusión de 165°C; y un índice de flujo de fundido de 3.2 g/10 min a 230°C y una carga de 2.16 kg (DIN 53 735) y |
| | cerca de 49% en peso | de copolímero de bloque de propileno-etileno que tiene un contenido de etileno de cerca de 5% en peso, con base en el copolímero de bloque, y un MFI (230°C y 2.16 kg) de 6 g/10 min |

0,1% en peso de pimelato de calcio como agente β-nucleante

La película también comprende estabilizador y neutralizante en cantidades convenciones.

- 20 Después de la extrusión, la mezcla polimérica fundida es separada sobre un primer rodillo de separación y además en un rodillo triple y se solidifica, posteriormente se estira longitudinalmente, transversalmente y estabiliza, con las siguientes condiciones siendo seleccionadas en detalle:

- | | | |
|----|--------------------------------------|---|
| 25 | Extrusión: | temperatura de extrusión 245°C |
| | Rodillo frío: | temperatura 125°C, tiempo de residencia en el rodillo de separación 55 seg. |
| | Estiramiento longitudinal: | rodillo T de estiramiento = 90°C |
| | Estiramiento longitudinal a través | de un factor de 4 |
| | Estiramiento transversal: | campos T de calentamiento = 145°C |
| | Campos de estiramiento | T=145°C |
| 30 | Estiramiento transversal a través de | un factor de 4 |

La película porosa producida de esta manera tiene un grosor de cerca de 80 μm y una densidad de 0.35 g/cm³ y exhibe una apariencia opaca-blanca uniforme. La porosidad es de 56% y el valor de Gurley es de 1040 s.

EJEMPLO 2

- 35 Una película es producida como se describe en el ejemplo 1. En contraste al ejemplo 1, el agente β-nucleante empleado ahora es de 0.3% en peso, con base al peso de la capa, de una dicarboxamida. La película porosa producida de esta manera tiene un grosor de cerca de 70 μm y una densidad de 0.40 g/cm³ y exhibe una apariencia blanca-opaca uniforme. La porosidad es de 51% y el valor de Gurley es de 1200 s.

EJEMPLO COMPARATIVO

Una película de tres capas opaca que tiene una estructura de capa ABC y un grosor total de 80 μm se produce mediante co-extrusión y a través de una orientación escalonada posterior en las direcciones longitudinal y transversal. Las capas superiores cada una tienen un grosor de 0.6 μm .

5 Capa B base (= capa que contiene vacuola):

93% en peso de homopolímero de propileno que tiene un punto de fusión de 165°C

7.0% en peso de CaCO₃ del tipo Millicarb que tiene un diámetro promedio de 3 μm

Capa A superior

10 99.67% en peso de copolímero de etileno-propileno aleatorio que tiene un contenido de C-2 de 3.5% en peso.

0.33% en peso de SiO₂ como agente antibloqueo que tiene un diámetro promedio de 2 μm

Capa superior B como la capa superior A

Las condiciones de producción en las etapas de procesamiento individuales son:

	Temperaturas de extrusión	280°C
15	Temperatura del rodillo de separación:	30°C
	Estiramiento longitudinal: temperatura:	122°C
	Proporción de estiramiento longitudinal:	6.0
	Estiramiento transversal: temperatura:	155°C
	Proporción de estiramiento transversal:	8.0
20	Termofijación: temperatura:	140°C
	Convergencia:	15%

De esta manera, una película que contiene vacuola opaca que tiene una densidad de 0.6 g/cm³ se obtiene. La película no es porosa y por tanto un valor Gurley no se puede medir en esta película.

Uso de acuerdo a la invención

25 Las películas de acuerdo a los ejemplos y ejemplos comparativos se cortan en la forma de etiquetas, siempre y cuando la máquina de moldeo de soplado sea la usual y se pongan en el molde antes del procesamiento de moldeo por soplado. Una máquina de moldeo por soplado es ajustada con un molde para una botella de talle ancho. La máquina de moldeo por soplado es cargada con material de moldeo por soplado HD-PE que tiene un MFI de 0.4 g/10 min. El HDPE es extruido en la forma de un tubo a través de un troquel anular a una temperatura de 30 material de cerca de 200°C. El molde es cerrado y el extremo inferior del tubo fundido es sellado. Una lanza es insertada en el extremo superior del tubo, y el tubo es inflado en el molde con una presión de 10 bar. El molde es posteriormente abierto y el contenedor retirado.

35 Las películas de etiquetas porosas de acuerdo a los ejemplos 1 a 2 son firmemente unidas al contenedor y todas exhiben un apariencia uniforme libre de grietas sin algún signo de arrugamiento. La película que contiene vacuola opaca de acuerdo al ejemplo comparativo es asimismo unida al contenedor y exhibe la apariencia característica de arrugamiento.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una película porosa biaxialmente orientada que contiene un polímero de propileno y al menos un medio de nucleación β y cuya porosidad se genera transformando polipropileno β -cristalino al estirar la película, para el etiquetado de contenedores en el moldeado por soplado,
5 **caracterizada porque** la película tiene una densidad $< 0,5 \text{ g/cm}^3$.
2. Utilización de conformidad con la reivindicación 1,
caracterizada porque la porosidad de la película se encuentra en la escala de 500 a 1300 Gurley.
3. Utilización de conformidad con la reivindicación 2,
10 **caracterizada porque** la película comprende un homopolímero de propileno y/o un copolímero de bloque de propileno.
4. Utilización de conformidad con la reivindicación 1,
caracterizada porque la película comprende una mezcla de homopolímero de propileno y copolímero de bloque de propileno y la proporción se encuentra en la escala de 90:10 a 10:90.
5. Utilización de conformidad con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4,
15 **caracterizada porque** la película comprende de 0.001% en peso a 5% en peso, con base en el peso de la capa β -nucleada, del agente β -nucleante.
6. Utilización de conformidad con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5,
caracterizada porque el agente nucleante es una sal de calcio de ácido pimérico o de ácido subérico o es una carboxamida.
- 20 7. Utilización de conformidad con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6,
caracterizada porque la película se produce mediante un procedimiento de tendido, y la temperatura del rodillo de separación se encuentra en la escala de 60 a 130°C.
8. Procedimiento para fabricar un contenedor etiquetado mediante el procedimiento de moldeado por soplado, en el que es extruído un polímero termoplástico a través de una tobera anular como tubo fundido en un molde de dos partes, en el que está colocada una película o al menos un segmento de película y cerrando el molde compuesto por dos partes se aplasta el tubo fundido por un extremo y por el extremo opuesto se introduce aire tal que el tubo de fusión se infla y se adapta al molde tal que se conforma entonces un cuerpo hueco y a la vez se aplica la etiqueta colocada,
25 **caracterizado porque** la etiqueta está compuesta por una película orientada biaxialmente, que presenta una estructura porosa, que se genera cuando se fabrica la película, mediante transformación de polipropileno β -cristalino en propileno alfa-cristalino, al realizar el estiramiento, teniendo la película porosa una densidad de $< 0,5 \text{ g/cm}^3$.
30

figura 1a

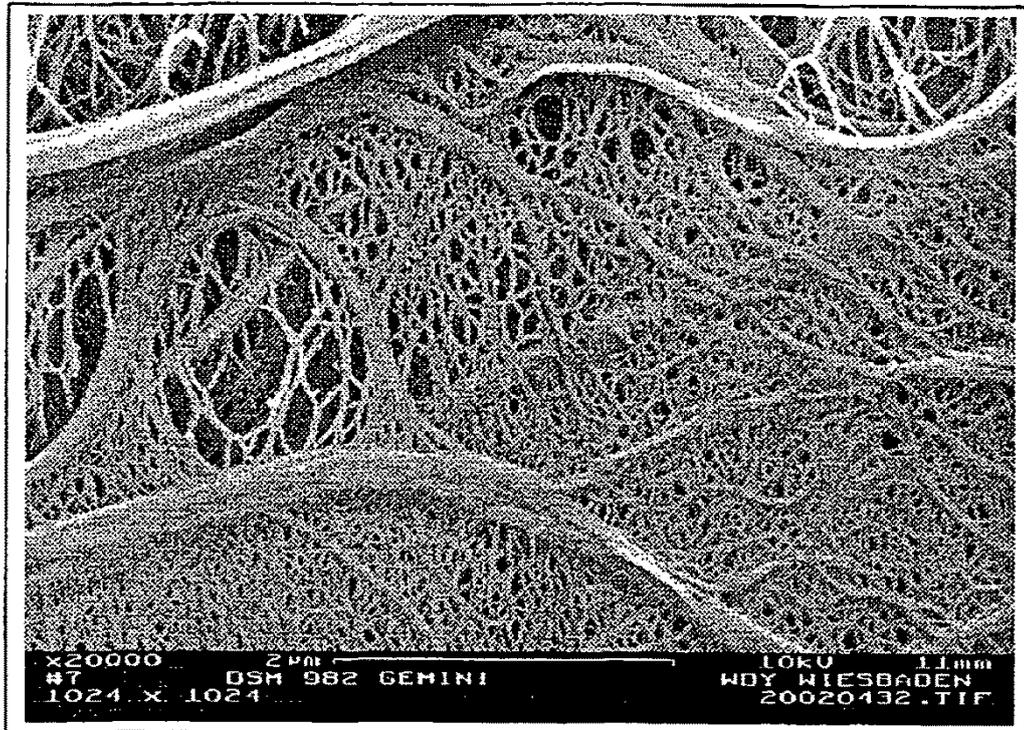


figura 1b

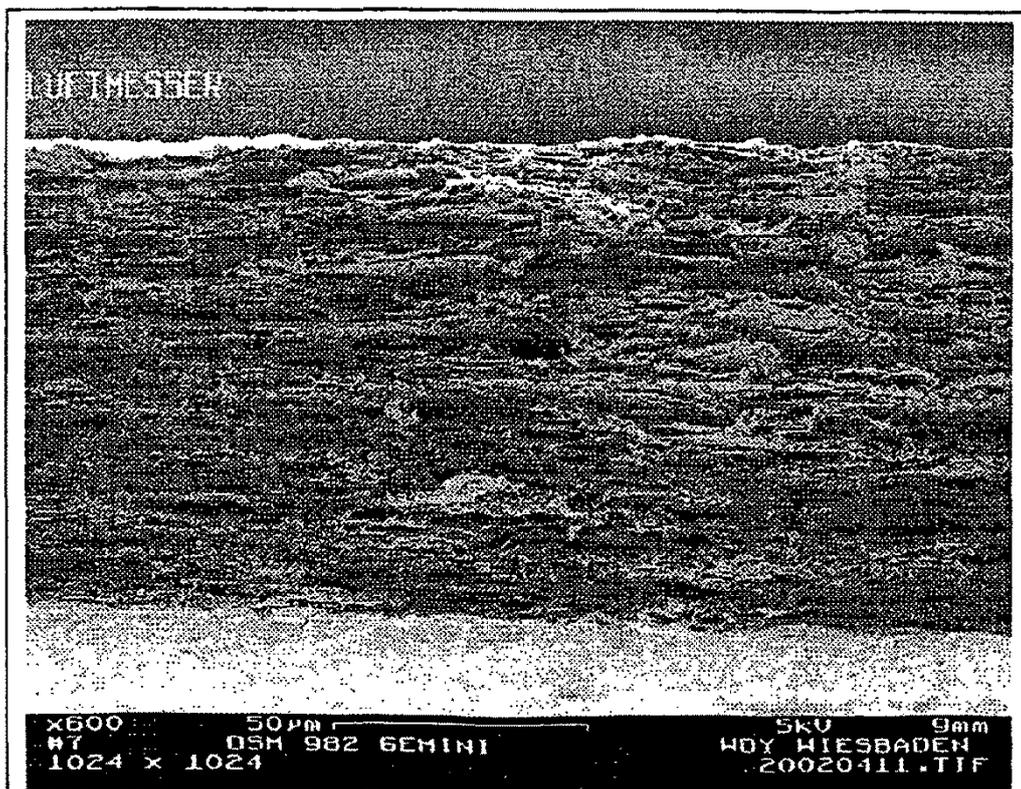


figura 2a

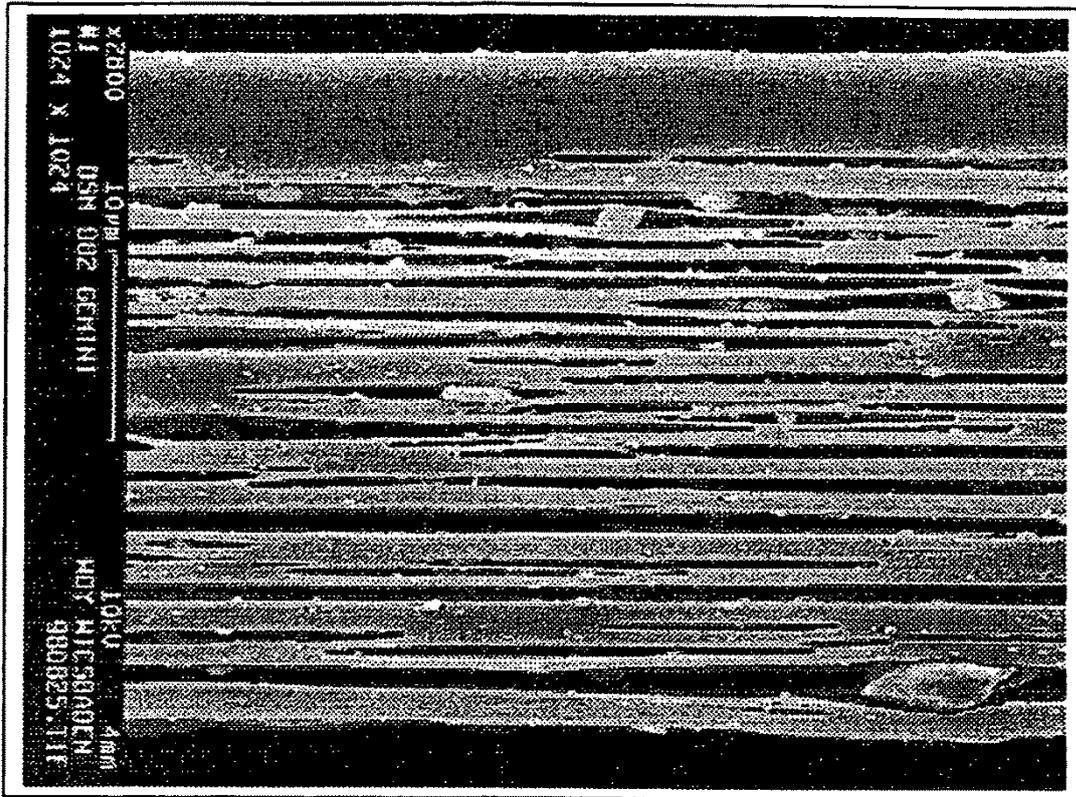


figura 2b

