

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 871**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2006 E 06763176 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2012 EP 1885559**

54 Título: **Película de polipropileno para aplicaciones de endurecimiento por haz de electrones**

30 Prioridad:

**18.05.2005 DE 102005023568**

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

**12.03.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TEWS, WILFRID y  
HECK, MARIA**

74 Agente/Representante:

**ZUAZO ARALUZE, Alexander**

**ES 2 397 871 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

Película de polipropileno para aplicaciones de endurecimiento por haz de electrones.

5 [0001] Película de polipropileno para aplicaciones de endurecimiento por haz de electrones

[0002] La presente invención se refiere al uso de una película de polipropileno opaca en un proceso VFFS.

10 [0003] Las películas de polipropileno orientado biaxialmente (boPP) se utilizan actualmente en una amplia variedad de industrias de envasado. Las películas de polipropileno se distinguen por numerosas propiedades funcionales ventajosas como alta transparencia, brillo, barrera contra vapor de agua, buena capacidad de impresión, rigidez, resistencia al impacto, etc. El desarrollo de películas opacas junto con las películas transparentes ha tenido mucho éxito en los últimos años. En primer lugar, las excepcionales características ópticas (opacidad y blancura) de estas películas son particularmente deseables para algunas aplicaciones. En segundo lugar, las películas opacas ofrecen mayor rendimiento debido a su densidad reducida.

15 [0004] A pesar de estas propiedades favorables, la película de polipropileno debe ser a menudo combinada con otros materiales para compensar ciertas deficiencias. Varias de las características requeridas para muchas aplicaciones no podían ser implementadas en una sola película. Por esta razón a menudo se unen diferentes tipos de películas juntas en un llamado "laminado". Para laminar se usan adhesivos o agentes de pegado para asegurar una unión suficientemente segura entre sí de las películas laminadas.

20 [0005] Asimismo, para asegurar las características de rendimiento requeridas, se aplica a menudo un recubrimiento de la superficie o barnizado de la película de base. Los revestimientos, por ejemplo, mejoran la resistencia al rayado, brillo o características de barrera de las películas, o proporcionan mejores propiedades de sellado o de otro tipo, por ejemplo por sellado en frío.

25 [0006] La impresión de la película de base es esencial para la mejora de la película para envasado. Hay muchos métodos de impresión que se utilizan actualmente. En algunas aplicaciones, la impresión debe ser protegida por medio de laminación contra una película transparente o por una capa superior, como resultado de lo cual, en su caso, se evita el contacto entre la tinta de impresión y los productos en el interior del envase.

30 [0007] En todas estas etapas de procesamiento, tales como laminado, recubrimiento, barnizado, impresión, revestimiento, es esencial asegurar una buena adherencia entre los diferentes materiales. Por lo tanto, se utilizan diferentes técnicas y materiales auxiliares en métodos de tratamientos diferentes, diseñados para mejorar la adherencia. Por ejemplo, el adhesivo se requiere para la laminación o el contracolado se aplica a menudo un iniciador antes del recubrimiento. Después de la aplicación de barniz o capa de impresión, es necesario secar o reticular este barniz o capa de impresión. Lo mismo ocurre con las capas de adhesivo e iniciado.

35 [0008] La película de base y el método de procesamiento deben coordinarse de modo que al final de la cadena de procesamiento los resultados den lugar a envasados que satisfagan los más altos requisitos ópticos y técnicos.

40 [0009] Se han desarrollado recientemente nuevos métodos tales como, por ejemplo, UV y endurecimiento por haz de electrones para el endurecimiento y secado de las tintas de impresión, barnices y capas de adhesivo. El endurecimiento UV es un proceso fotoquímico en el que las tintas de impresión y materiales de unión desarrollan una película seca de color denso en segundos por medio de fotoiniciadores bajo la influencia de la luz UV. En contraste con los sistemas convencionales, no existe vaporización de disolventes o diluyentes. Todos los componentes participan en la reacción. Por lo tanto el endurecimiento UV es una tecnología muy limpia.

45 [0010] Como alternativa, existe ahora también un método en el que el curado o secado de las capas se inicia por medio de electrones, el denominado "tratamiento de endurecimiento por haz de electrones (TEHE)". Este método ofrece nuevas posibilidades para el endurecimiento o secado de tintas de impresión, revestimientos, barnices y adhesivos de laminación libres de disolventes que no contienen fotoiniciadores. Esto abre nuevas oportunidades en el campo de las tintas de impresión flexográficas y offset, como alternativa a las tintas de impresión acuosas y UV, así como el endurecimiento de capas re-barnizadas, que puede reemplazar parcialmente la laminación brillante.

50 [0011] La energía de los electrones puede variar durante el Tratamiento de Endurecimiento por Haz de Electrones (TEHE), determinando la profundidad de penetración en el material y por lo tanto también el espesor de la capa que se puede endurecer o secar. El problema con estos métodos TEHE se debe a interacciones no deseadas con el material de base. En general, durante la radiación, no es posible controlar con precisión la profundidad de penetración de los electrones a fin de evitar completamente la penetración de los electrones en el material base. Esto puede conducir a reacciones de reticulación en el material de base que a veces provoca amarilleo, fragilidad o pérdida de resistencia.

55 [0012] Similares interacciones negativas entre la radiación de alta energía y las características de rendimiento son también conocidas en el ámbito de las películas oPP. Para aumentar la tensión superficial, la superficie de la película se

irradia con iones, que son generados por una descarga eléctrica (tratamiento corona) o por ionización a la llama del ambiente. Se produce a menudo la influencia directa del polímero en las capas de la película. Por otra parte, las interacciones entre aditivos, polímeros y la radiación también influyen en las propiedades de la película. Por ejemplo, se sabe que los métodos de tratamiento a la llama afectan seriamente las propiedades de termosellado de películas de OPP. Las interacciones no deseadas cuando se utiliza la radiación corona en las películas que contienen aceite de silicona son actualmente también parte del conocimiento técnico general de la materia. Aquí también, las reacciones de reticulación del polímero también provocan la pérdida de las propiedades de sellado por calor y adherencia en caliente de la película.

[0013] También se sabe que las propiedades de termosellado de las películas boPP por tratamiento por haz de electrones se ven gravemente afectadas. La propiedad de termosellado de las películas es una propiedad esencial cuando la película se utiliza en máquinas de llenado y sellado vertical (VFFS). Desafortunadamente, en algunos casos la propiedad de termosellado está tan seriamente afectada después de un tratamiento de endurecimiento por haz de electrones (TEHE) que ya no es posible el uso de la película en procesos VFFS. En la técnica anterior para resolver este problema se llevaron a cabo ensayos con electrones de baja energía o dosis inferiores. Por otra parte, se está tratando de encontrar materias primas de sellado nuevas o estabilizadas que no se vean influenciadas por radiación de electrones (I. Rangwalla ESI US Wilmington "Influence of Electron Beam on some Polymeric Substrates used in Flexible Packaging" 29th Munich Adhesives and Finishing Symposium, 2004; pp. 113-116).

[0014] El objeto de la presente invención es por lo tanto proporcionar un material de película que se pueda utilizar en métodos de haz de electrones para el secado o endurecimiento de capas adicionales sin dañar las características de rendimiento importantes del material de base. En particular, la película de sellado debe seguir siendo utilizable para aplicaciones de sellado y termosellado después de que ha sido recubierta o impresa y secada o endurecida por radiación con haz de electrones.

[0015] El objeto subyacente de la invención se resuelve mediante el uso de una película multicapa de polipropileno coextruida biaxialmente orientada de múltiples capas endurecida por haz de electrones, que comprende al menos una primera capa exterior sellable y una capa con vacuolas con un espesor de al menos 5  $\mu\text{m}$ .

[0016] La capa de película que contiene vacuolas generalmente es la capa base o una capa intermedia de la película. Si es necesario, las capas intermedias con vacuolas pueden también estar presentes en ambos lados, que como una opción adicional se pueden combinar con una capa base con vacuolas.

[0017] Sorprendentemente, la capa opaca con vacuolas evita el daño de la capa de sellado durante la radiación por haz de electrones, y en consecuencia las características de sellado de la película, especialmente, el termosellado son muy buenas. Sorprendentemente es posible seleccionar altos niveles de intensidad de radiación y energía, sin dañar las características de termosellado de la película.

[0018] La comparación con películas transparentes o blancas, que fueron teñidas solamente con  $\text{TiO}_2$ , muestra que las características de sellado están alteradas por la radiación por haz de electrones. Al aumentar la entrada de energía por radiación de haz de electrones en estas películas, los valores de termosellado de la película empeora progresivamente.

[0019] Para los fines de la presente invención, la capa base es la capa de la película que contiene al menos 40%, preferiblemente más de 50% del espesor total de la película. En una posible realización, la primera capa de cubierta se puede colocar directamente sobre la capa base. En una realización adicional, además, también puede haber otras capas adicionales entre esta primera capa de cubierta sellable y la capa de base que forman una o más capa intermedia (s). Para los fines de la presente invención, las capas de cubierta son las capas exteriores de la película coextruida. Una segunda capa de cubierta opcional en el lado opuesto de la capa de base puede ser aplicada directamente sobre la capa de base. Otras realizaciones son también posibles en las que ambas capas de cubierta se aplican a las capas intermedias de la película. Para los fines de la presente invención, las películas por lo tanto pueden comprender en general 2-7 capas. Es esencial que la estructura de la película comprenda al menos una capa con vacuolas y al menos una capa de cubierta sellable.

[0020] La película opaca de acuerdo con la invención se caracteriza por excelentes características de termosellado después de la radiación por haz de electrones que no se pueden obtener con películas transparentes o blancas de estructura comparable. En particular, es muy sorprendente que las características de termosellado antes y después de la radiación de haz de electrones permanecen prácticamente inalteradas, mientras que las características de termosellado de las películas transparentes y blancas después de la radiación son claramente peores en comparación con la película antes de la radiación.

[0021] La primera capa de cubierta coextruida termosellable de la película opaca está compuesta generalmente de polímeros de olefina sellables estándar, por ejemplo, de polímeros de etileno o propileno. En general, la primera capa de cubierta sellable contiene al menos 80% en peso, preferiblemente 85 a <100% en peso, en particular 95 a 99% en peso de los polímeros mencionados o sus mezclas y opcionalmente aditivos estándar en las cantidades requeridas.

5 [0022] Los polímeros de propileno son polimerizados mixtos que principalmente contienen unidades de propileno. Los co- o terpolímeros de propileno se componen generalmente de al menos 50% en peso de unidades de propileno y etileno y / o butileno como comonómeros. Polimerizados mixtos preferidos para la capa de cubierta sellable son copolímeros estadísticos de etileno-propileno con un contenido de etileno de 2 a 10% en peso, preferiblemente de 5 a 8% en peso, o copolímeros estadísticos de propileno-butileno-1 con un contenido de butileno de 4 a 25% en peso, preferiblemente 10 a 20% en peso con respecto al peso total del copolímero respectivo, o terpolímeros estadísticos de etileno-propileno-butileno-1 con un contenido de etileno de 1 a 10% en peso, preferiblemente 2 a 6% en peso, y un contenido de butileno-1 de 3 a 20% en peso, preferiblemente de 8 a 10% en peso con relación al peso total del terpolímero. Estos co-y terpolímeros generalmente tienen un Índice de Flujo de Fusión de 3 a 15 g/10 min, preferiblemente de 3 a 9 g/10 min (230 ° C, 21.6N DIN 53735) y una Temperatura de Fusión de 70 a 145 ° C, preferiblemente de 90 a 140 ° C (DSC).

15 [0023] Los polietilenos adecuados son por ejemplo HDPE, MDPE, LDPE, LLDPE, VLDPE, entre los cuales los tipos HDPE y MDPE son especialmente preferidos. HDPE tiene en general un índice de flujo de fusión MFI (50 N/190 ° C) de más de 0.1 a 50 g/10 min, preferiblemente de 0.6 a 20 g/10 min, medido según DIN 53735, y un índice de viscosidad, medido según DIN 53728, Parte 4, o ISO 1191, en el intervalo de 100 a 450 cm<sup>3</sup> / g, preferiblemente de 120 a 280 cm<sup>3</sup> / g. Su rango de cristalinidad es de 35 a 80%, preferiblemente de 50 a 80%. La densidad medida a 23 ° C de acuerdo con DIN 53479, método A, o ISO 1183, está en el intervalo de > 0.94 a 0.96 g/cm<sup>3</sup>. El punto de fusión, medido por DSC (máximo de la curva de fusión, velocidad de calentamiento 20 ° C / min), está en el intervalo entre 120 y 140 ° C. Un MDPE adecuado tiene por lo general un MFI (50 N/190 ° C) de más de 0.1 a 50 g/10 min, preferiblemente de 0.6 a 20 g/10 min, medido según DIN 53735. La densidad medida a 23 ° C según DIN 53479, método A, o ISO 1183, está en el intervalo de > 0.925 a 0.94 g/cm<sup>3</sup>. El punto de fusión medido con DSC (máximo de la curva de fusión, velocidad de calentamiento 20 ° C / min), está entre 115 y 130 ° C.

25 [0024] Además de los polímeros descritos anteriormente, la primera capa de cubierta sellable puede contener cantidades eficaces de aditivos estándar tales como lubricantes, agentes antiestáticos, agentes antiaglutinantes, estabilizadores y / o agentes neutralizantes. Para mejorar las propiedades de adhesión o de impresión la superficie de la primera capa de cubierta puede someterse a un tratamiento utilizando los métodos conocidos de corona, llama o plasma para aumentar la tensión superficial. Típicamente, la tensión superficial de la capa de cubierta tratada está en un intervalo de 35 a 45 mN / m. El tratamiento preliminar y la adición de aditivos deben estar coordinados para evitar perjudicar el sellado y propiedades de adherencia en caliente.

35 [0025] Es fundamental para la presente invención que la película contenga al menos una capa y posiblemente varias capas con vacuolas. Estas vacuolas dan a la película su aspecto opaco y reducen la densidad de la película en comparación con la densidad de las materias primas. Para los fines de la presente invención, "película opaca" significa película con vacuolas cuya transmitancia no exceda de 70%, preferiblemente no exceda de 50% (ASTM-D 1003-77).

40 [0026] La capa con vacuolas contiene poliolefina, preferiblemente un polímero de propileno y rellenos de inicio de vacuolas y, en su caso, otros aditivos estándar en cantidades eficaces. En general, la capa que contiene vacuolas comprende al menos 70% en peso, preferiblemente 75 a 98% en peso, en particular 85 a 95% en peso de la poliolefina, en base al peso de la capa. En otra realización, la capa con vacuolas puede contener pigmentos, en particular TiO<sub>2</sub>, además de rellenos de inicio de vacuolas.

45 [0027] Las poliolefinas que se prefieren para la capa con vacuolas son polímeros de propileno. Estos polímeros de propileno comprenden de 90 a 100% en peso, preferiblemente de 95 a 100%, en particular de 98 a 100%, de unidades de propileno, y tienen un punto de fusión de 120 ° C o superior, preferiblemente de 150 a 170 ° C, y en general tienen un índice de flujo de fusión de 1 a 10 g/10 min, preferiblemente de 2 a 8 g/10 min, a 230 ° C y una fuerza de 21.6 N (DIN 53735). El homopolímero de propileno isotáctico que tiene un contenido atáctico de 15% en peso o menos, copolímeros de etileno y propileno que tienen un contenido de etileno de 5% en peso o menos, copolímeros de propileno con olefinas de C4-C8 que tienen un contenido de olefina de 5% en peso o menos, terpolímeros de propileno 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 representan los polímeros de propileno preferidos para la capa con vacuolas, siendo particularmente preferido el homopolímero de propileno isotáctico. Los porcentajes establecidos en peso se basan en el polímero respectivo.

55 [0028] También es adecuada una mezcla de dichos homo- y/o copolímeros y/o terpolímeros de propileno y otras poliolefinas, en particular elaboradas a partir de monómeros que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, en donde la mezcla comprende al menos 50% en peso, en particular al menos 75% en peso, de polímero de propileno. Otras poliolefinas adecuadas en la mezcla de polímero son polietilenos, en particular HDPE, MDPE, LDPE, VLDPE y LLDPE, en donde la proporción de estas poliolefinas es en cada caso de no más de 15% en peso, en base a la mezcla de polímero.

60 [0029] La capa con vacuolas opaca de la película generalmente comprende rellenos de inicio de vacuolas en una cantidad de no más de 30% en peso, preferiblemente de 2 a 25% en peso, en particular de 2 a 15% en peso, en base al peso de la capa con vacuolas.

65

5 [0030] Para los propósitos de la presente invención, los rellenos de inicio de vacuola son partículas sólidas que son incompatibles con la matriz de polímero y dan lugar a la formación de cavidades tipo vacuola cuando la película se estira, donde el tamaño, tipo y número de las vacuolas dependen de la cantidad y tamaño de las partículas sólidas y las condiciones de estiramiento, tales como la relación de estiramiento y la temperatura de estiramiento. Las vacuolas reducen la densidad y dan a la película una apariencia característica opaca perlada creada por la dispersión de la luz en las superficies que delimitan "vacuola/matriz de polímero". La difusión de la luz en las propias partículas sólidas generalmente contribuye poco a la opacidad de la película. Como regla general, los rellenos de inicio de vacuolas deben ser al menos de 1µm de tamaño para generar cantidades suficientes de vacuolas para ser eficaces, es decir, para crear opacidad. En general, el diámetro medio de las partículas es de 1 a 6 µm, preferiblemente de 1 a 4 µm. La naturaleza química de las partículas es menos importante.

15 [0031] Los rellenos de inicio de vacuola estándar son materiales inorgánicos y/u orgánicos incompatibles con polipropileno, tales como óxido de aluminio, sulfato de aluminio, sulfato de bario, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, silicatos, tales como silicatos de aluminio (arcilla de caolín) y silicato de magnesio (talco), y dióxido de silicio, de los cuales se prefieren carbonato de calcio y dióxido de silicio. Con respecto a los rellenos orgánicos, los polímeros adecuados normalmente utilizados que son incompatibles con los polímeros de la capa base son, en particular copolímeros de olefinas cíclicas (COC) como se describe en EP-A-O623 463, poliésteres, poliestirenos, poliamidas y polímeros orgánicos halogenados, en donde los poliésteres, tales como tereftalato de polibutileno y copolímeros de cicloolefina son preferidos. Para los propósitos de la presente invención, el término materiales incompatibles o polímeros incompatibles se entiende que significa que el material o polímero está presente en la película como una partícula separada o una fase separada.

25 [0032] En una realización adicional, la capa con vacuolas puede contener también pigmentos, en una cantidad, por ejemplo, de 0.5 a 10% en peso, preferiblemente de 1 a 8% en peso, en particular de 1 a 5% en peso. Los datos se refieren al peso de la capa con vacuolas.

30 [0033] Para los propósitos de la presente invención, los pigmentos son partículas incompatibles que esencialmente no dan lugar a la formación de vacuola cuando la película se estira. El efecto colorante de los pigmentos se inicia por las propias partículas en sí mismas. El término "pigmento" se asocia generalmente con un diámetro medio de partícula en el intervalo de 0.01 a un máximo de 1 µm, e incluye tanto "pigmentos blancos" que dan un color blanco a las películas, como "pigmentos de color" que dan las películas diferentes colores, incluyendo negro. En general, el diámetro medio de partícula de los pigmentos está en el intervalo de 0.01 a 1 µm, preferiblemente 0.01 a 0.7 µm, en particular de 0.01 a 0.4 µm.

35 [0034] Los pigmentos usuales son materiales tales como, por ejemplo, óxido de aluminio, sulfato de aluminio, sulfato de bario, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, silicatos tales como silicato de aluminio (arcilla de caolín) y silicato de magnesio (talco), dióxido de silicio y dióxido de titanio, de los cuales se da preferencia al uso de pigmentos blancos, tales como carbonato de calcio, dióxido de silicio, dióxido de titanio y sulfato de bario. Las partículas de dióxido de titanio se utilizan preferiblemente. Varias modificaciones y recubrimientos de TiO<sub>2</sub> se conocen de la técnica anterior.

40 [0035] La densidad de la película se determina esencialmente por la densidad de la capa con vacuolas. La densidad de la capa con vacuolas generalmente se reducirá por las vacuolas, a menos que grandes cantidades de TiO<sub>2</sub> compensen el efecto de reducción de la densidad de las vacuolas. En general, la densidad de la capa opaca con vacuolas está en el intervalo de 0.45-0.85 g/cm<sup>3</sup>. La densidad de la película puede variar dentro de un intervalo relativamente grande para las diversas realizaciones y está generalmente en un intervalo de 0.5 a 0.95 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente de 0.6 a 0.9 g/cm<sup>3</sup>. En principio, la densidad se incrementa por la adición de TiO<sub>2</sub>, pero se reduce al mismo tiempo mediante la adición de relleno de inicio de vacuolas en la capa con vacuolas. Para una capa con vacuolas que no contenga ningún aumento de la densidad por TiO<sub>2</sub>, la densidad de la capa opaca con vacuolas está preferiblemente en un intervalo de 0.45 a 0.75 g/cm<sup>3</sup>, mientras que la densidad de una capa blanca opaca que contiene vacuolas con TiO<sub>2</sub> está preferiblemente en el rango de 0.6 a 0.9 g/cm<sup>3</sup>.

45 [0036] En general, se prefiere que la capa que contiene vacuolas descrita anteriormente sea la capa base de la película, la cual tiene un espesor de al menos 10 a 80 µm, preferiblemente de 10 a 60 µm.

50 [0037] Alternativamente, la capa con vacuolas puede ser también una capa intermedia, o la película puede tener una o dos capas intermedias con vacuolas además de la capa base con vacuolas. En general, el espesor de una capa intermedia con vacuolas es de al menos 5 µm, preferiblemente 7 a 15 µm.

55 [0038] El espesor total de la película está generalmente en un intervalo entre 20 y 100 µm, preferiblemente de 25 a 60 µm, en particular entre 30 y 50 µm.

60 [0039] En una realización preferida, la película tiene otra capa o capas adicionales que no contiene/ contienen vacuolas. Esta/estas capa adicional/es puede ser por ejemplo una segunda capa de cubierta y/o una o dos capas intermedias adicionales. En una variante particular con dos capas intermedias con vacuolas, la capa adicional libre de vacuolas también puede ser la capa base de la película. La estructura y composición de la capa o capas adicionales dependerá

de la funcionalidad deseada que se va a introducir en la película. El espesor de la capa adicional como una segunda capa de cubierta está generalmente en el intervalo entre 0.5 y 3  $\mu\text{m}$ , el espesor de las capas intermedias adicionales sin vacuolas está generalmente en el intervalo entre 1 y 8  $\mu\text{m}$ .

5 [0040] La/s capa/s adicional/es no con vacuolas generalmente incluye/n al menos 80% en peso, preferiblemente de 90 a <100% en peso de polímeros olefínicos o mezclas de los mismos. Las poliolefinas adecuadas son, por ejemplo, polietilenos, copolímeros de propileno y/o terpolímeros de propileno, así como los homopolímeros de propileno ya descritos anteriormente en relación con la capa con vacuolas y, en su caso, aditivos convencionales.

10 [0041] Los co- o terpolímeros de propileno adecuados se componen generalmente de al menos 50% en peso de unidades de propileno y etileno y / o butileno como comonómeros. Polimerizados mixtos preferidos son copolímeros estadísticos de etileno-propileno con un contenido de etileno en el rango de 2 a 10% en peso, preferiblemente de 5 a 8% en peso, o copolímeros estadísticos de propileno-butileno-1 con un contenido de butileno en el rango de 4 a 25% en peso, preferiblemente 10 a 20% en peso con respecto al peso total del copolímero respectivo, o terpolímeros estadísticos de etileno-propileno-butileno-1 con un contenido de etileno de 1 a 10% en peso, preferiblemente 2 a 6% en peso, y un contenido de butileno-1 de 3 a 20% en peso, preferiblemente de 8 a 10% en peso con relación al peso total del terpolímero respectivo. El índice de Flujo de Fusión de éstos co-y terpolímeros están generalmente en el rango entre 3 y 15 g/10 min, preferiblemente entre 3 y 9 g/10 min (230 ° C, 21.6N DIN 53735) y un punto de fusión en el rango entre 70 y 145 ° C, preferiblemente entre 90 y 140 ° C (DSC).

20 [0042] Los polietilenos adecuados son por ejemplo HDPE, MDPE, LDPE, LLDPE, VLDPE, entre los cuales los tipos HDPE y MDPE son particularmente preferidos. HDPE tiene en general un Índice de Flujo de Fusión (MFI) (50 N/190 ° C) de más de 0.1 a 50 g/10 min, preferiblemente de 0.6 a 20 g/10 min, medido de conformidad con DIN 53735, y un índice de viscosidad, medido de conformidad con DIN 53728, Parte 4, o ISO 1191, en el intervalo de 100 a 450  $\text{cm}^3 / \text{g}$ , preferiblemente de 120 a 280  $\text{cm}^3 / \text{g}$ . La cristalinidad está en el rango entre 35 y 80%, preferiblemente entre 50 y 80%. La densidad medida a 23 ° C de acuerdo con DIN 53479, método A, o ISO 1183, está en el intervalo de > 0.94 a 0.96  $\text{g}/\text{cm}^3$ . El punto de fusión, medido por DSC (máximo de la curva de fusión, velocidad de calentamiento 20 ° C / min), está en el intervalo entre 120 y 140 ° C. Un MDPE adecuado tiene por lo general un Índice de Flujo de Fusión (MFI) (50 N/190 ° C) de más de 0.1 a 50 g/10 min, preferiblemente de 0.6 a 20 g/10 min, medido de acuerdo con DIN 53735. La densidad medida a 23 ° C de acuerdo con DIN 53479, método A, o ISO 1183, está en el intervalo de > 0.925 a 0.94  $\text{g}/\text{cm}^3$ . El punto de fusión medido con DSC (máximo de la curva de fusión, velocidad de calentamiento 20 ° C / min), está entre 115 y 130 ° C.

35 [0043] Para mejorar la apariencia, en particular el grado de blancura, se pueden añadir los pigmentos que se han descrito anteriormente para la capa base, en particular  $\text{TiO}_2$  en una cantidad de 2 a 12% en peso, preferiblemente de 3 a 8% en peso con respecto al peso de la capa, a la una o más capa/s no-vacuoladas adicionales.

40 [0044] Como se ha mencionado anteriormente, todas las capas de la película contienen preferiblemente agentes neutralizantes y estabilizadores en cantidades eficaces de cada uno, así como aditivos adicionales, tales como lubricantes, agentes antiestáticos, o agentes antiaglutinantes, según sea necesario.

45 [0045] Los compuestos habituales que se utilizan generalmente para estabilizar los polímeros de etileno, propileno y otras olefinas pueden ser usados como estabilizadores. Se añaden en cantidades entre 0.05 y 2% en peso. Son particularmente adecuados los estabilizadores fenólicos, estearatos alcalinos/alcalinotérreos y / o carbonatos alcalinos/alcalinotérreos. Son preferidos los estabilizadores fenólicos en una cantidad en el intervalo de 0.1 a 0.6% en peso, especialmente 0.15 a 0.3% en peso y con un peso molecular superior a 500 g / mol. Pentaeritritil-tetrakis-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato o 1,3,5-trimetil-2 ,4,6-tris (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil) benceno son particularmente ventajosos.

50 [0046] Los neutralizadores son con preferencia el estearato de calcio y/o el carbonato de calcio y/o la dihidrotalcita sintética (SHYT) con un tamaño medio de partícula de 0,7  $\mu\text{m}$  como máximo, un tamaño de partícula absoluto inferior a 10  $\mu\text{m}$  y una superficie específica de 40  $\text{m}^2/\text{g}$  como mínimo. En general, los agentes de neutralización se utilizan en una cantidad que varía de 50 a 1000 ppm con relación a la capa.

55 [0047] Los agentes antibloqueo adecuados son aditivos inorgánicos tales como dióxido de silicio, carbonato de calcio, silicato de magnesio, silicato de aluminio, fosfato de calcio y similares y/o polimerizados incompatibles tales como polimetil metacrilato (PMMA), poliamidas, poliésteres, policarbonatos y similares, son preferidos metacrilato de polimetilo (PMMA), dióxido de silicio y carbonato de calcio. La cantidad eficaz de agente antibloqueante está en el rango de 0.1 a 2% en peso, preferiblemente de 0.1 a 0.5% en peso de la capa de cubierta respectiva. El tamaño de partícula promedio está entre 1 y 6  $\mu\text{m}$ , particularmente entre 2 y 5  $\mu\text{m}$ , donde las partículas con forma esférica, como se describe en el documento EP-A-0 236 945 y DE-A-38 01 535, son especialmente adecuadas.

60 [0048] De acuerdo con la presente invención, la película arriba descrita se somete a un procedimiento de tratamiento adecuado en el que se utiliza una técnica de endurecimiento por haz de electrones. La película puede ser, por ejemplo impresa, estratificada, laminada, barnizada, revestida, o provista de un adhesivo de sellado en frío. Si es necesario,

- estas etapas de procesamiento también se pueden combinar, por ejemplo, después de imprimir puede ser aplicado un barniz para el acabado. Durante estos tratamientos las capas o películas adicionales se colocan en el lado opuesto de la primera capa de cubierta sellable. Los adhesivos, barnices o recubrimientos se secan o se endurecen por medio de un tratamiento de endurecimiento por haz de electrones.
- 5 [0049] La película tratada puede utilizarse como película sellable para la fabricación de envases. A pesar del secado o el endurecimiento por radiación por un haz de electrones, la película conserva excelentes propiedades de sellado y excelentes características de termosellado que son muy importantes al llenar bolsas de plástico con el borde sellable.
- 10 [0050] Métodos de endurecimiento por radiación de haz de electrones son conocidos y se describen por ejemplo en el catálogo simposio siguiente: I. Rangwalla ESI US Wilmington "Influence of Electron Beam on some Polymeric Substrates used in Flexible Packaging", 29th Munich Adhesives and Finishing Symposium, 2004 (pages: 7-13; 24-28; 29-34; 51-52; 113-116; 187-195).
- 15 [0051] La invención se refiere adicionalmente a un método para fabricar la película multicapa de acuerdo con la invención mediante el método de coextrusión conocido, en el que se prefiere en particular el método Stenter.
- [0052] En este método, las masas fundidas correspondientes a las capas individuales de la película se coextruyen en fusión a través de una boquilla plana, la película resultante se estira sobre uno o más rodillos para endurecerla, y finalmente la película se estira (orienta), se termofija y, si es necesario, se somete a un tratamiento plasma, corona o llama sobre la capa externa prevista para tal tratamiento.
- 20 [0053] En detalle, tal como es usual en el método de extrusión, se comprime y se licúa en una extrusora el polímero o la mezcla de polímeros de las capas individuales, en cuyo momento los rellenos de inicio de vacuolas y cualesquiera otros aditivos, según sea necesario pueden ya estar presentes en el polímero o mezcla de polímeros. Alternativamente, estos aditivos también se pueden introducir a través de un lote maestro.
- 25 [0054] Las masas fundidas son comprimidas juntas y simultáneamente a través de una boquilla de película plana (boquilla de ranura), y la película multicapa extruida se retira a través de uno o más rodillos a una temperatura de 5 a 100 ° C, preferiblemente de 10 a 50 ° C, con lo cual se enfría y endurece.
- 30 [0055] La película así obtenida se estira a continuación en sentido longitudinal y transversal con respecto a la dirección de la extrusión, lo cual se traduce en una orientación de las cadenas moleculares. El estiramiento longitudinal se realiza con preferencia a una temperatura de 80 a 150 ° C y es aconsejable llevar a cabo esta etapa de estiramiento utilizando dos cilindros que giran a velocidades diferentes en función de la relación de estiramiento deseada, y el estiramiento transversal se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura entre 120 y 170 ° C usando el tensor correspondiente. Las proporciones de estiramiento longitudinal están en el rango entre 4 y 8, preferiblemente entre 4.5 y 6. Las proporciones de estiramiento transversal están en el intervalo de 5 a 10, preferiblemente de 7 a 9.
- 35 [0056] Al finalizar el proceso de estiramiento, la película es termofijada (tratamiento térmico), en donde se mantiene la película a una temperatura entre 100 y 160 ° C durante aproximadamente 0.1 a 10 s. Posteriormente, la película se enrolla mediante un dispositivo de bobinado estándar.
- 40 [0057] Después del estiramiento biaxial, preferiblemente una o ambas superficie/s de la película son tratadas por uno de los métodos conocidos de plasma, corona o llama. La intensidad del tratamiento está en generalmente un intervalo de 35 a 50 mN/m, preferiblemente 37 a 45 mN/m, en particular 39 a 40 mN/m.
- 45 [0058] Los métodos analíticos siguientes se utilizaron para evaluar las materias primas y las películas:
- 50 [0059] Índice de flujo de fusión
- [0060] El índice de flujo de fusión se determinó según DIN 53735 con una carga de 21,6 N y una temperatura de 230°C.
- 55 [0061] Densidad
- [0062] La densidad se determina de conformidad con DIN 53479, Método A.
- [0063] Tensión superficial
- 60 [0064] La tensión superficial se determina mediante el método de tinta de conformidad con DIN 53354.
- [0065] Adherencia en caliente (Hot-Tack)  
 "Hot-Tack" denomina la resistencia de una junta de sellado aún caliente inmediatamente tras abrirse los instrumentos de sellado. Para determinarlo, se superponen dos películas brutas de 530 mm y se fijan en sus extremos con una fuerza de
- 65

- apriete G de 100g. Se coloca una espátula plana entre las capas de la lámina, y se guía la tira de medición entre las mordazas de sellado sobre dos poleas de guía. Entonces se inicia el sellado, y la espátula se retira de entre las capas tan pronto se haya cerrado la mordaza de sellado. Las condiciones de sellado se establecen como sigue: temperatura de sellado 150 ° C, tiempo de sellado 0.5 seg., y presión de aplicación 30 N/cm<sup>2</sup>. Tras finalizar el tiempo de sellado de 0.5 seg. se abre automáticamente la mordaza (superficie: 20 cm<sup>2</sup>) y la tira de medición sellada es estirada bruscamente hacia adelante debido a la fuerza de carga hasta la polea de guía, y es separada en un ángulo de separación de 180 °. El valor de Hot-Tack se da como la profundidad de delaminación de la junta de sellado en mm, que se produce en virtud de la aplicación de la fuerza especificada.
- 5 [0066] La invención se explica ahora mediante los siguientes ejemplos.
- [0067] Ejemplo 1:
- 15 [0068] Después de la coextrusión se extruyó una película precursora de cinco capas a través de una boquilla de ranura plana a una temperatura de extrusión de 240 a 270 ° C. Esta película precursora se estiró primero sobre un rodillo de enfriamiento para enfriarla. Luego, la película precursora se orientó a lo largo y a lo ancho y finalmente se fijó. La superficie de la segunda capa de cubierta se sometió a un pretratamiento de corona para aumentar la tensión superficial. La película de cinco capas tenía la estructura de capas siguiente: primera capa de cubierta / primera capa intermedia / capa base / segunda capa intermedia / segunda capa de cubierta. Las capas individuales de la película tenían la siguiente composición:
- 20 [0069] Primera capa de cubierta (0.5 µm):
- 25 [0070] 99,7% en peso de copolimerizado propileno - butileno con una fracción de butileno de 4% en peso (con relación al copolímero) y un punto de fusión de 136 ° C; índice de flujo de fusión de 7.3 g/10 min a 230 ° C y carga de 2.16 kg (DIN 53 735).
- [0071] 0.1% en peso de un agente antibloqueo con un diámetro de partícula promedio de aproximadamente 4 µm (Sylobloc 45).
- 30 [0072] Primera capa intermedia (0.5 µm).
- [0073] ~ 100% en peso de homopolimerizado de propileno (PP) con una fracción soluble de n-heptano de aproximadamente 4% en peso (en base a 100% PP) y un punto de fusión de 163 ° C, y un índice de flujo de fusión de 3.3 g/10 min a 230 ° C y carga de 2.16 kg (DIN 53 735).
- 35 [0074] Capa base: (29.5 µm).
- [0075] 91.6% en peso de homopolímero de propileno (PP) con una fracción soluble de n-heptano de aproximadamente 4% en peso (en base a 100% PP) y un punto de fusión de 163 ° C, y un índice de flujo de fusión de 3.3 g / 10 min a 230 ° C y 2.16 kg de carga (DIN 53 735), y
- 40 [0076] 6.0% en peso de carbonato de calcio, con un diámetro de partícula promedio de alrededor de 2.7 µm.
- 45 [0077] 2.4% en peso de dióxido de titanio, con un diámetro de partícula promedio de aproximadamente 0.1 a 0.3 µm.
- [0078] Segunda capa intermedia (4 µm)
- 50 [0079] 96,4% en peso de homopolímero de propileno (PP) con una fracción soluble de n-heptano de aproximadamente 4% en peso (en base a 100% PP) y un punto de fusión de 163 ° C, y un índice de flujo de fusión de 3.3 g/10 min a 230 ° C y 2.16 kg de carga (DIN 53735), y
- [0080] 3,6% en peso de dióxido de titanio, con un diámetro de partícula promedio de 0.1 a 0.3 µm.
- 55 [0081] Segunda capa de cubierta (0.1 µm):  
Alpha
- [0082] 99,7% en peso de copolimerizado etileno-propileno con una fracción de etileno de 4% en peso (con relación al copolímero) y un punto de fusión de 163 ° C, y un índice de fluidez de 7.3 g/10 min a 230 ° C y carga de 2.16 kg (DIN 53735) y entalpía de fusión de 64.7 J / kg.
- 60 [0083] 0,1% en peso agente antiaglomerante con un diámetro de partícula promedio de aproximadamente 4 µm (Sylobloc 45).
- 65 [0084] Todas las capas de la película también contienen estabilizantes y agentes neutralizantes en cantidades usuales.



- [0085] En detalle, las siguientes condiciones y temperaturas se seleccionaron para la fabricación de la película:
- [0086] Extrusión: temperatura de extrusión de aproximadamente 250-270 ° C
- 5 [0087] Rodillo de enfriamiento: temperatura 30 ° C
- [0088] Estiramiento longitudinal: T = 120 ° C
- 10 [0089] Estiramiento longitudinal por un factor de 5
- [0090] Estiramiento transversal: T = 160 ° C
- [0091] Estiramiento transversal por un factor de 9
- 15 [0092] Temperatura de curado = 100 ° C
- [0093] La superficie de la segunda capa de cubierta de la película se sometió a tratamiento corona y tenía una tensión superficial de 38 mN / m. La película tenía un grosor de 40 µm y una apariencia opaca.
- 20 [0094] Ejemplo comparativo 2
- [0096] Ejemplo comparativo 3
- 25 [0097] Se preparó una película como se describe en el Ejemplo 1. A diferencia del Ejemplo 1, no se añadió TiO<sub>2</sub> o CaCO<sub>3</sub> a ninguna de las capas. Se obtuvo una película transparente con una densidad de 0.9 g/cm<sup>3</sup> utilizando éste método.
- [0098] Las superficies de la segunda capa de cubierta de todas las películas realizadas según los ejemplos y ejemplos comparativos estaban provistas de una capa libre de disolvente (detalles) que se endurece por medio de radiación por haz de electrones. La radiación por haz de electrones se llevó a cabo con dosis gradualmente crecientes de 5 a 30 kGy. Posteriormente, la adherencia en caliente y el sellado de las primeras capas de cubierta se determinaron en un rango de temperaturas de 89 a 140 ° C.
- 30 [0099] Se encontró que las características de adherencia en caliente permanecen casi sin cambios solamente para la película opaca con vacuolas de acuerdo con la invención. Sólo se produce un deterioro marginal de la adherencia en caliente al aumentar la dosis. Las películas blancas o transparentes según los ejemplos comparativos 2 y 3 mostraron una pérdida progresiva de las propiedades de adherencia en caliente con el aumento de carga de la película a temperaturas superiores de sellado. Así, la película opaca de acuerdo con la invención se puede utilizar en una amplia gama de condiciones en el método TEHE sin deterioro de adherencia en caliente. Después del tratamiento de radiación de electrones, la película todavía se puede sellar en un rango muy amplio de temperaturas y muestra características estables, buena adherencia en caliente de 90-140 °C. La capa de sellado de películas transparentes y blancas es dañada por la radiación. Este deterioro se agrava a medida que la intensidad de la radiación por haz de electrones aumenta, por lo que esta película bien puede ser radiada sólo con electrones de baja energía o debe ser considerado un tratamiento por un período de tiempo muy limitado. La película muestra unas características aceptables de adherencia en caliente, que es sólo ligeramente peor que la película no tratada, sólo con una temperatura de sellado de aproximadamente 120 ° C.
- 35
- 40
- 45

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Uso de una película de polipropileno co-extruida multicapa y orientada biaxialmente, que presenta al menos una primera capa sellable de cobertura y al menos una capa con vacuolas que tiene un espesor de al menos 5 µm, en donde la película de capas co-extruidas es tratada además por laminado, contracolado, impresión, barnizado y o revestido, caracterizado porque se efectúa secado o curado durante un procesamiento adicional por medio de curado por haz de electrones, y la capa con vacuolas tiene un espesor de al menos 5 µm y la película se usa en un proceso VFFS.
2. El uso según la Reivindicación 1, **caracterizado porque** la capa con vacuolas es la capa base de la película
- 10 3. El uso según la Reivindicación 2, **caracterizado porque** la película tiene también una o dos capas intermedias con vacuolas.
4. El uso según la Reivindicación 1, **caracterizado porque** la película tiene una o dos capas con vacuolas y una capa base sin vacuolas.
5. El uso según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la primera capa sellable de cobertura incluye al menos 80% en peso de polímero de poliolefina sellable.
- 15 6. El uso según la Reivindicación 2, **caracterizado porque** la película tiene una o más capas co-extruidas adicionales sin vacuolas.
7. El uso según la Reivindicación 6, **caracterizado porque** la capa o capas adicionales es/son una segunda capa de cobertura y/o una o dos capas intermedias.
- 20 8. El uso según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la capa que contiene vacuolas está construida de homopolímero de propileno y contiene 2 a 15% en peso de materiales de relleno iniciadores de vacuolas, y la lámina tiene una densidad de 0,45 – 0,85 cm<sup>3</sup>/g.