

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 631**

51 Int. Cl.:

B32B 5/18 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2010 PCT/EP2010/002449**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.10.2010 WO10121802**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2010 E 10718475 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2421698**

54 Título: **Película para etiquetas**

30 Prioridad:

24.04.2009 DE 102009018543

30.04.2009 DE 102009019323

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

15.11.2016

73 Titular/es:

**TREOFAN GERMANY GMBH & CO. KG (100.0%)
Bergstrasse
66539 Neunkirchen, DE**

72 Inventor/es:

**JUNG, JOACHIM y
DÜPRE, YVONNE**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 589 631 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).

PELÍCULA PARA ETIQUETAS**DESCRIPCIÓN**

- 5 La presente invención se refiere a una película de polipropileno orientada biaxialmente, rugosa por ambos lados y a su utilización como etiqueta.
- 10 Las películas para etiquetas abarcan un área extensa y técnicamente compleja. Se distinguen diversas técnicas de etiquetado, que se diferencian básicamente en cuanto a las condiciones del proceso y que forzosamente formulan distintas exigencias técnicas a los materiales de la etiqueta. Es común a todos los procesos de etiquetado que tienen que resultar al final recipientes etiquetados ópticamente agradables.
- 15 En los procedimientos de etiquetado se usan técnicas muy diversas para aplicar la etiqueta. Se distingue entre etiquetas autoadhesivas, etiquetas envolventes, etiquetas retráctiles, etiquetas en el molde (in mould), etiquetas de parche (patch labelling), etc. En todos estos diferentes procedimientos de etiquetado es posible utilizar una película de plástico termoplástico como etiqueta.
- 20 Todos los procedimientos de etiquetado en el molde tienen en común que la etiqueta participa en el procedimiento de conformación propiamente dicho del recipiente y se aplica durante el mismo. Al respecto se utilizan diversos procedimientos de conformación, como por ejemplo procedimientos de moldeo por inyección, procedimientos de moldeo por soplado, procedimientos de embutición profunda.
- 25 En el procedimiento de moldeo por inyección, se toman las etiquetas individuales de una pila o se cortan a medida de un rollo y se insertan en el molde de moldeo por inyección. El molde está diseñado entonces tal que se inyecta el flujo de masa fundida por detrás de la etiqueta y que el lado frontal de la película se apoya en la pared del molde de moldeo por inyección. La masa fundida en caliente se une con la etiqueta durante la inyección. La herramienta se abre después de la inyección, el elemento moldeado por inyección con la etiqueta se expulsa y se enfría. Como resultado, la etiqueta tiene que adherirse sin pliegues y ópticamente sin fallos al recipiente.
- 30 También en el moldeo por soplado es posible un etiquetado directo en el molde. En este procedimiento se extruye un tubo flexible fundido hacia abajo verticalmente a través de una boquilla anular. Una herramienta conformadora dividida verticalmente choca con el tubo flexible y lo rodea, aplastándose entonces el mismo en el extremo inferior. En el extremo superior se introduce un mandril de soplado, mediante el cual se forma la abertura del elemento moldeado. A través del mandril de soplado se introduce aire en el tubo flexible fundido caliente, tal que el mismo se expande y se apoya en las paredes internas de la herramienta de moldeo. Entonces la etiqueta debe unirse con el plástico viscoso del tubo flexible fundido. A continuación se abre el molde y se corta el exceso en la abertura conformada. El recipiente conformado y etiquetado se expulsa y se enfría.
- 35 40
- 45 En la embutición profunda se calientan placas de plástico gruesas sin orientar, la mayoría de las veces de PP o PS fundido (poliestireno) con un grosor de aproximadamente 200-750 μm y se estiran o se presionan en una herramienta conformadora correspondiente por medio de vacío o herramientas de estampado. También aquí se inserta la etiqueta individual en el molde y se une al recipiente propiamente dicho durante el proceso de conformación. Se aplican temperaturas considerablemente inferiores, por lo que la adherencia de la etiqueta al recipiente puede ser un factor crítico.
- 50 55
- Básicamente, pueden utilizarse en todos estos procedimientos in-mould (en el molde) películas de plásticos termoplásticos para el etiquetado de los recipientes durante el moldeo. Para ello, las películas deben tener un perfil elegido de propiedades, para asegurar que la película para etiquetas y el cuerpo del molde conformado se adapten suavemente, de forma plana y sin burbujas y se unan entre sí. A menudo es defectuosa la adherencia de la etiqueta al recipiente. Además, se presentan oclusiones de aire entre la etiqueta y el recipiente, lo que puede deteriorar el aspecto del recipiente etiquetado y también la adherencia. En el etiquetado en el molde, la velocidad del proceso viene determinada esencialmente por el tiempo que es necesario para el moldeo del recipiente. Los tiempos de ciclo correspondientes, con los cuales se desapilan y manejan dado el caso las etiquetas en estos procedimientos, son comparativamente moderados.
- 60 65
- En el estado de la técnica se describen las más diversas películas, que están optimizadas en cuanto a su utilización como etiqueta en el molde. Estas películas presentan a menudo una superficie interna rugosa, la orientada al recipiente, para evitar las burbujas de aire entre el recipiente y la etiqueta. Por el contrario la superficie externa está optimizada tal que no puede observarse límite alguno entre la etiqueta aplicada y el recipiente, por lo cual las etiquetas en el molde tienen superficies externas brillantes con poca rugosidad. El desapilado de dichas películas en el etiquetado en el molde no es problemático. En general contribuye la capa de base que contiene vacuolas a un pequeño incremento de la rugosidad también en el lado brillante de la etiqueta, de manera que una capa de cubierta interna muy rugosa de polímeros incompatibles es suficiente para asegurar un buen desapilado de las etiquetas.

Además de la gran facilidad de desapilado, también resulta especialmente deseable que las películas tengan una rigidez adecuada cuando se emplean como etiquetas. Una rigidez elevada contribuye también a que las películas se puedan procesar sin problemas durante el procedimiento de etiquetado o durante la previa impresión. En particular durante el proceso de impresión, la velocidad de procesamiento depende directamente de la rigidez de la película. Por ejemplo, si los segmentos de la película cortada a medida no son suficientemente rígidos, éstos no pueden colocarse en la máquina de impresión con suficiente precisión. Por el estado de la técnica se sabe cómo incrementar la rigidez de películas opacas mediante capas intermedias particularmente gruesas que no contienen vacuolas. También puede mejorar la rigidez la utilización de polipropilenos altamente isotácticos o altamente cristalinos.

En el marco de la presente invención se encontró que estas medidas para incrementar la rigidez generan a la vez una rugosidad reducida de la superficie externa de la película, con lo que a pesar de su mayor rigidez se perjudica el procesamiento de la película. Tanto al imprimir los segmentos cortados a medida como cuando las etiquetas se separan, el procesamiento se ve afectado con frecuencia pese a la mayor rigidez. Este problema no se elimina mediante una capa de cubierta interna con una alta rugosidad superficial.

La solicitud PCT/EP 2008/008242 describe películas opacas multicapa para etiquetas envoltentes constituidas por una capa de base B que contiene vacuolas y capas intermedias aplicadas a ambos lados de la misma, así como capas de cubierta a ambos lados. Las dos capas de cubierta contienen una mezcla de polímeros incompatibles y tienen una rugosidad superficial R_z de al menos $2,5 \mu\text{m}$ (con corte de $0,25 \text{ mm}$). Las películas también se desapilan muy bien como grandes láminas y pueden usarse muy bien como etiquetas envoltentes. Estas películas implican la desventaja de que la imagen impresa se ve afectada de forma negativa por alta rugosidad superficial en el lado externo.

Por lo tanto era objetivo de la presente invención proporcionar una película mejorada en cuanto al manejo y a la facilidad de desapilado y que a la vez no influya negativamente sobre la imagen impresa debido a la gran rugosidad superficial sobre la cara exterior. La película debe separarse fácilmente al imprimirla y también desapilarse fácilmente durante el procedimiento de etiquetado con elevadas velocidades de ciclo.

Este objetivo se logra mediante una película de poliolefina multicapa, opaca, orientada biaxialmente que tiene un grosor de al menos $30 \mu\text{m}$, formada por una capa de base que contiene vacuolas y capas intermedias aplicadas a ambos lados de la misma, así como capas de cubierta aplicadas a ambos lados, caracterizada porque ambas capas intermedias tienen un grosor de al menos $3 \mu\text{m}$ y contienen al menos un 70 % en peso de un homopolímero de propileno y ambas capas de cubierta están formadas por una mezcla de polímeros incompatibles y la capa de cubierta interna tiene una rugosidad superficial R_z de al menos $3,0 \mu\text{m}$ (corte de $0,25 \text{ mm}$) y la capa de cubierta externa tiene una rugosidad R_z de 1 a $3 \mu\text{m}$ (corte de $0,25 \text{ mm}$), siendo la rugosidad de la capa de cubierta interna al menos 1,5 unidades mayor que la rugosidad de la capa de cubierta externa. Las reivindicaciones secundarias describen modalidades preferidas de la invención.

En el marco de la presente invención se encontró que las películas satisfacen todos los requerimientos antes citados al utilizarlas como etiquetas cuando se aplican a ambos lados capas intermedias esencialmente de homopolímero de propileno y se aplican a ambos lados capas de cubierta rugosas, generándose la rugosidad superficial de ambas capas de cubierta mediante una mezcla de dos polímeros incompatibles y encontrándose la rugosidad superficial externa en un estrecho rango de entre 1 y $3 \mu\text{m}$ y siendo la rugosidad de la capa de cubierta interna mayor que la rugosidad de la capa de cubierta externa.

La mezcla de los polímeros incompatibles, como por ejemplo copolímeros de propileno y/o terpolímeros de propileno con un polietileno incompatible, genera una superficie rugosa de manera conocida per se. Se encontró sorprendentemente que dos superficies rugosas de esta clase facilitan considerablemente el desapilado y la partición. Resultó además muy sorprendente que también las capas intermedias de homopolímero contribuyan a la facilidad de desapilado. Se esperaba que dichas capas intermedias de homopolímero de propileno redujeran la rugosidad superficial de la película y de esta manera empeoraran el desapilado y la partición. Por el estado de la técnica se sabe que las capas intermedias de homopolímero se usan para mejorar el brillo superficial de películas opacas. Por lo tanto no era obvio incorporar capas intermedias que de por sí mejoran el brillo a ambos lados de una película rugosa por ambos lados, ya que así se reduce la rugosidad y de esta manera era de esperar menos facilidad de desapilado. Pero se encontró sorprendentemente que la facilidad de desapilado mejora mediante las capas intermedias y que ocurren comparativamente menos fallos durante la impresión y también durante la utilización como etiqueta cuando ambas superficies presentan en cada caso la rugosidad indicada.

Por lo tanto, para la presente invención resulta esencial que se cumplan varias características estructurales. La película debe presentar a ambos lados una capa de cubierta de polímeros incompatibles, la rugosidad R_z de la capa de cubierta externa debe encontrarse en un rango entre 1 y $3 \mu\text{m}$, la capa de cubierta interna debe tener una mayor rugosidad, de al menos $3 \mu\text{m}$ y la película debe tener capas intermedias de polipropileno a ambos lados. Sólo cuando se tienen todas estas

características estructurales es posible procesar bien la película en forma de láminas grandes y desapilarla de forma rápida y fiable cuando se emplea como etiqueta y muestra una apariencia atractiva en el exterior después de la impresión.

- 5 Por lo tanto, la película comprende al menos cinco capas, siendo la capa de base la capa interna central y teniendo el mayor grosor de todas las capas. Las capas intermedias se aplican entre la capa de base y las capas de cubierta, en general directamente sobre las superficies respectivas de la capa de base. Por su naturaleza, las capas de cubierta son las capas externas de la película y en las modalidades de cinco capas se encuentran directamente sobre las capas intermedias. La película puede incluir capas adicionales, siempre que ello no empeore las propiedades deseadas de la película.

10 Ambas capas de cubierta contienen homopolímero de propileno, copolímero y/o terpolímero de propileno, etileno y/o unidades de butileno y polietileno como componentes esenciales para la invención.

- 15 En general, las capas internas de cubierta contienen al menos entre 30 y 90 % en peso, con preferencia entre 45 y 80% en peso, en particular entre 50 y 80 % en peso del homopolímero de propileno, copolímero y/o terpolímero y entre 10 y 70 % en peso, con preferencia entre 20 y 55 % en particular entre 20 y 50 % en peso del polietileno, referido al peso de la respectiva capa de cubierta, así como dado el caso aditivos usuales adicionales en cantidades efectivas para cada uno de ellos. Correspondientemente la proporción de polímeros se reduce ligeramente cuando se añaden por mezcla tales aditivos. En el sentido de la presente invención, la capa de cubierta interna es la capa cuya superficie está orientada hacia el contenedor etiquetado cuando la película se emplea como etiqueta.

- 20 En general, las capas externas de cubierta contienen al menos entre 65 y 98 % en peso, con preferencia entre 70 y 97 % en peso, en particular entre 75 y 95 % en peso del homopolímero, copolímero y/o terpolímero de propileno y entre 2 y 35 % en peso, con preferencia entre 3 y 30 %, en particular entre 5 y 25 % en peso del polietileno, referido al peso de la respectiva capa de cubierta, así como dado el caso adicionalmente aditivos usuales en cantidades efectivas en cada caso. Correspondientemente la proporción de polímeros se reduce ligeramente con la adición por mezcla de dichos aditivos. En el sentido de la presente invención, la capa de cubierta externa es la capa cuya superficie está orientada hacia fuera y es visible cuando la película se emplea como etiqueta.

- 25 Los polímeros de propileno y polímeros de etileno adecuados para ambas capas de cubierta, se describirán con más detalle a continuación. Los mismos polímeros pueden utilizarse en las cantidades antes indicadas en las correspondientes capas de cubierta. Pueden también elegirse diversos polímeros para las capas de cubierta interna y externa.

- 30 Los copolímeros o terpolímeros adecuados para las capas de cubierta están constituidos por unidades de etileno, propileno o butileno, conteniendo los terpolímeros tres monómeros diferentes. La composición de los copolímeros o terpolímeros a partir de los monómeros respectivos puede variar dentro de los límites descritos a continuación. En general, los copolímeros y/o terpolímeros contienen más de 50 % en peso de unidades de propileno, es decir, son copolímeros de propileno y/o terpolímeros de propileno con unidades de etileno y/o butileno como comonómeros. Los copolímeros generalmente contienen por lo menos entre 60 y 99 % en peso, con preferencia entre 65 y 97 % en peso de propileno y como máximo entre 1 y 40 % en peso, con preferencia entre 3 y 35 % en peso de etileno o butileno como co-monómero. Los terpolímeros generalmente contienen entre 65 y 96 % en peso, con preferencia entre 72 y 93 % en peso de propileno y entre 3 y 34 % en peso, con preferencia entre 5 y 26 % en peso de etileno y entre 1 y 10 % en peso, con preferencia entre 2 y 8 % en peso de butileno. El índice de fusión de los copolímeros y/o terpolímeros es en general de 0,1 a 20 g/10 min (190 °C, 21.6N), con preferencia de 0,1 a 15 g/10 min. El punto de fusión puede encontrarse en un rango de 70 a 150 °C, con preferencia de 100 a 140 °C.

- 35 Los copolímeros o terpolímeros antes mencionados pueden mezclarse dado el caso entre sí. Las proporciones de copolímero a terpolímero pueden entonces variar en límites arbitrarios. Esta mezcla se utiliza luego en cada capa de cubierta en las cantidades antes descritas para los copolímeros y terpolímeros correspondientes.

- 40 En una modalidad adicional, pueden utilizarse también homopolímeros de propileno en lugar de o además de los copolímeros y/o terpolímeros citados. Esta modificación puede ocasionar un acortamiento de la durabilidad del tratamiento preliminar de la superficie, por lo que esta modalidad no se prefiere, pero es posible. Los homopolímeros se utilizan en las cantidades descritas para los copolímeros y terpolímeros. Son homopolímeros de propileno adecuados los que se describen en detalle a continuación como homopolímeros de propileno de la capa de base. Los homopolímeros pueden también mezclarse dado el caso con los copolímeros y/o terpolímeros. La proporción de copolímero y/o terpolímero se reduce entonces correspondientemente en la proporción de homopolímero.

- 45 Es esencial para la invención que las proporciones y el tipo de copolímeros y/o terpolímeros, dado el caso homopolímero y polietileno para la capa de cubierta interna, se elijan tal que la rugosidad superficial Rz de

5 la capa de cubierta interna sea de al menos 3 μm , con preferencia de 3 a 8 μm . Dado el caso, deben elegirse medidas adicionales como tratamiento de la superficie y grosores de capa y pigmentación de la capa intermedia, por ejemplo con pigmento blanco como TiO_2 y la adición de agentes antibloqueo, tal que se cumpla este valor de Rz. Además resulta esencial para la invención que las proporciones y tipo de copolímeros y/o terpolímeros, dado el caso homopolímero y polietileno para la capa de cubierta externa, se elijan tal que la rugosidad superficial Rz de la capa de cubierta externa sea de al menos entre 1 y 3 μm , con preferencia entre 1,5 y 2,5 μm . Para la rugosidad de la capa de cubierta externa también deben elegirse medidas adicionales como tratamiento de la superficie y grosores de capas y pigmentación de la capa intermedia, por ejemplo con pigmento blanco como TiO_2 y la adición de agentes antibloqueo de modo que se logre este valor de Rz.

10 En general, ambas capas de cubierta se encuentran básicamente libres de materiales de relleno en forma de partículas, es decir la cantidad de las mismas es generalmente inferior al 5 % en peso, con preferencia inferior al 2 % en peso, para evitar inconvenientes como desintegración, además de lo cual la imagen impresa empeora debido a los materiales de relleno. Esta recomendación no contradice la incorporación adicional de agentes antibloqueo, que generalmente se emplean en cantidades inferiores al 2 % en peso.

15 El segundo componente de ambas capas de cubierta que es esencial para la invención es un polietileno, que es incompatible con los copolímeros y/o terpolímeros, dado el caso los homopolímeros de propileno antes descritos. En este contexto, incompatible significa que se forma una rugosidad superficial cuando los homopolímeros de propileno, copolímeros y/o terpolímeros se mezclan con el polietileno. Se supone que esta rugosidad es provocada por las dos fases separadas, que forman los polímeros no miscibles. Ejemplos de polietilenos adecuados son por ejemplo HDPE o MDPE. El HDPE tiene en general las propiedades descritas a continuación, por ejemplo un MFI (50 N/190 °C) de más de 0,1 hasta 50 g/10min, con preferencia entre 0,6 y 20 g/10 min, medido según DIN 53 735 y un coeficiente de viscosidad medido según DIN 53 728, parte 4, o ISO 1191, en el rango entre 100 y 450 cm^3/g , con preferencia entre 120 y 280 cm^3/g . La cristalinidad es en general de entre 35 y 80%, con preferencia de 50 a 80%. La densidad, medida a 23 °C según DIN 53 479, procedimiento A, o ISO 1183, se encuentra en el rango de > 0,94 a 0,96 g/cm^3 . El punto de fusión, medido con DSC (máximo de la curva de fusión, velocidad de calentamiento 20 °C/min), es de entre 120 y 140 °C. El MDPE adecuado tiene generalmente un MFI (50 N/190 °C) mayor que 0,1 hasta 50 g/10min, con preferencia entre 0,6 y 20 g/10 min, medido según DIN 53 735. La densidad, medida a 23 °C según DIN 53 479, procedimiento A, o ISO 1183, se encuentra en el rango entre > 0,925 y 0,94 g/cm^3 . El punto de fusión, medido con DSC (máximo de la curva de fusión, velocidad de calentamiento 20 °C/minuto), se encuentra entre 115 y 135 °C.

20 Cada capa de cubierta puede contener dado el caso otros polímeros olefínicos adicionales en pequeñas cantidades, siempre que así no se perjudique la funcionalidad, en particular la rugosidad superficial, esencial para la invención. Aquí proceden por ejemplo las poliolefinas, que se incorporan a la capa de cubierta respectiva mediante lotes de aditivo.

25 Para las capas de cubierta se usan preferiblemente copolímeros de propileno-etileno en mezcla con MDPE o HDPE. El contenido en etileno de los copolímeros es preferiblemente de 2 a 10% en peso y el punto de fusión está en una gama de 120-135 °C. La superficie de la capa de cubierta externa se somete de manera especialmente ventajosa a un tratamiento de corona.

30 El grosor de la capa de cubierta interna es generalmente de 2 a 10 μm , con preferencia de 2,5 a 8 μm , en particular de 3 a 6 μm . Una capa de cubierta con un mayor grosor, de al menos 2,5 μm , contribuye ventajosamente a incrementar la rugosidad. El grosor de la capa de cubierta externa es generalmente de 0,5 a 5 μm , con preferencia de 1 a 3 μm . Una capa de cubierta interna más delgada permite ajustar la rugosidad Rz en el rango correspondiente a la invención de 1 a 3 μm .

35 Las rugosidades de superficie Rz de ambas capas de cubierta difieren en al menos 1,5 μm , teniendo la capa de cubierta interna una mayor rugosidad que la capa de cubierta externa. En general, la diferencia es de entre 1,8 y 8 μm , con preferencia entre 2 y 5 μm .

40 Se ha descubierto en el marco de la presente invención que la rugosidad superficial de la capa de cubierta externa debe encontrarse dentro de un rango estrecho de entre 1 y 3 μm y la rugosidad de la capa de cubierta interna debe ser significativamente mayor, para que la película satisfaga todos los requerimientos para su utilización como película para etiqueta.

45 En una modalidad particularmente preferida, se trata/n una o ambas superficie/s mediante tratamiento de corona, llama o plasma. Este tratamiento mejora las propiedades adhesivas de la superficie exterior para una decoración e impresión subsiguientes, es decir, para asegurar la capacidad de humectación y la adherencia de tintas de impresión y otros medios decorativos. Dado el caso, puede metalizarse por un lado la superficie de la capa de cubierta exterior.

ES 2 589 631 T3

Cada una de ambas capas de cubierta puede contener adicionalmente aditivos usuales tales como agentes neutralizantes, estabilizadores, agentes antiestáticos, agentes antibloqueo y/o lubricantes en cantidades efectivas en cada caso. Las siguientes indicaciones en % en peso se refieren al peso de la capa de cubierta respectiva.

5

Son agentes antibloqueo adecuados aditivos inorgánicos tales como dióxido de silicio, carbonato de calcio, silicato de magnesio, silicato de aluminio, fosfato de calcio y similares y/o polímeros orgánicos incompatibles tales como poliamidas, poliésteres, policarbonatos y similares o polímeros reticulados tales como polimetacrilato de metilo reticulado o aceites de silicona reticulados. El tamaño promedio de partícula está entre 1 y 6 μm , en particular entre 2 y 5 μm . La cantidad efectiva de agente antibloqueo está en la gama de 0,1 a 2% en peso, preferiblemente de 0,5 a 1,5 % en peso.

10

Los lubricantes son amidas ácidas alifáticas superiores, ésteres ácidos alifáticos superiores y jabones metálicos, así como siloxanos de polidimetilo. La cantidad efectiva de lubricante está en la gama de 0,01 a 3% en peso, preferiblemente de 0,02 a 1% en peso, referido a la capa de cubierta interna. Es especialmente adecuada la adición de 0,02 a 0,5 % en peso de siloxanos de polidimetilo, en particular de siloxanos de polidimetilo con una viscosidad de 5.000 a 1.000.000 mm^2/s .

15

Según la invención, la película presenta capas intermedias adicionales entre la capa de base opaca y ambas capas de cubierta rugosas en ambos lados. "Película opaca" significa en el sentido de la presente invención una película no transparente, cuya permeabilidad a la luz (ASTM-D 1003-77) es como máximo del 70%, preferiblemente como máximo del 50%.

20

La capa de base opaca de la película contiene al menos un 70% en peso, preferiblemente 75 a 99% en peso, en particular 80 a 98% en peso, referido en cada caso al peso de la capa de base, de poliolefinas y/o polímeros de propileno, preferiblemente homopolímeros de propileno y sustancias de relleno iniciadoras de vacuolas.

25

El polímero de propileno contiene generalmente al menos 90% en peso, preferiblemente de 94 a 100% en peso, en particular de 98 a <100% en peso de propileno. El contenido en comonomero correspondiente de como máximo 10% en peso o 0 a 6% en peso o 0 a 2% en peso respectivamente está compuesto, cuando está presente, generalmente por etileno. Las indicaciones en % en peso se refieren en cada caso al polímero de propileno.

30

Se prefieren los homopolímeros de propileno isotácticos con un punto de fusión de 140 a 170 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente de 150 a 165 $^{\circ}\text{C}$, y un índice de fluidez (medición DIN 53 735 a una carga de 21,6 N y 230 $^{\circ}\text{C}$) de 1,0 a 10g/10 min, preferiblemente de 1,5 a 6,5 g/10 min. La parte soluble en n-heptano es generalmente de 0,5 a 10% en peso, preferiblemente de 2 a 5% en peso, con relación al polímero inicial. La distribución de pesos moleculares del polímero de propileno puede variar. La proporción del peso promedio M_w al promedio numérico M_n está generalmente entre 1 y 15, preferiblemente de 2 a 10, muy especialmente preferido de 2 a 6. Una tal distribución de peso molecular estricta del homopolímero de propileno de la capa de base se logra por ejemplo mediante su degradación con peróxido o fabricando polipropileno por medio de catalizadores de metaloceno adecuados. Para los propósitos de la presente invención también son adecuados polipropilenos altamente isotácticos o altamente cristalinos, cuya isotacticidad de acuerdo con ^{13}C -NMR es de al menos 95%, preferiblemente 96-99%. Dichos polipropilenos altamente isotácticos son conocidos per se por el estado de la técnica, y se denominan HIPP y también HCPP.

35

40

45

La capa de base opaca contiene sustancias de relleno iniciadoras de vacuolas en una cantidad de como máximo 30% en peso, preferiblemente de 1 a 15% en peso, en particular de 2 a 10% en peso, con relación al peso de la capa de base. Además de las sustancias de relleno iniciadoras de vacuolas, la capa de base puede contener pigmentos, por ejemplo en una cantidad de 0,5 a 10% en peso, preferiblemente de 1 a 8 % en peso, en particular de 1 a 5% en peso. Las indicaciones se refieren al peso de la capa de base.

50

55

Los pigmentos en el sentido de la presente invención son partículas incompatibles que esencialmente no originan la formación de vacuolas al estirar la película. El efecto de teñido de los pigmentos es provocado por las propias partículas. Los "pigmentos" tienen generalmente un diámetro de partícula promedio de 0,01 hasta un máximo de 1 μm , preferiblemente de 0,01 a 0,7 μm , en particular de 0,01 a 0,4 μm . Los pigmentos incluyen tanto los denominados "pigmentos blancos", que tiñen de blanco las películas, como también los "pigmentos de color" que colorean la película o le dan un color negro. Los pigmentos usuales son materiales 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, entre los cuales se usan preferiblemente pigmentos blancos como carbonato de calcio, dióxido de silicio, dióxido de titanio y sulfato de bario.

60

65

Las partículas de óxido de titanio están compuestas generalmente al menos en un 95% en peso por rutilo y se usan preferiblemente con un revestimiento de óxidos inorgánicos y/o de compuestos orgánicos con grupos polares y no polares. Tales revestimientos de TiO₂ son conocidos por el estado de la técnica.

5 “Sustancias de relleno iniciadoras de vacuolas” en el sentido de la presente invención son partículas sólidas que son incompatibles con la matriz polímera y que dan lugar a la formación de cavidades como vacuolas cuando se estiran las películas, dependiendo el tamaño, tipo y número de las vacuolas del tamaño y de la cantidad de las partículas sólidas y de las condiciones de estiramiento tales como la relación de estiramiento y la temperatura de estiramiento. Las vacuolas reducen la densidad y dan a las
10 películas una característica apariencia nacarada, opaca, que surge debido a la difracción de la luz en las superficies límite “vacuola/matriz de polímero”. La difracción de la luz en las partículas sólidas contribuye por sí misma comparativamente poco a la opacidad de la película. Las sustancias de relleno iniciadoras de vacuolas tienen por lo general un tamaño mínimo de 1 µm, para llegar a una cantidad de vacuolas efectiva, es decir, que genera opacidad. El diámetro promedio de las partículas es generalmente de 1 a 6
15 µm, preferiblemente de 1,5 a 5 µm. El carácter químico de las partículas tiene una importancia secundaria, si existe incompatibilidad.

Las sustancias de relleno usuales iniciadoras de vacuolas 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 silicato de aluminio (arcilla de caolín) y silicato de magnesio (talco) y dióxido de silicio, de los cuales se utilizan preferiblemente carbonato de calcio y dióxido de silicio. Como sustancias de relleno orgánicas se utilizan los polímeros incompatibles con el polímero de la capa de base usualmente utilizados, en particular tales como HDPE, copolímeros de olefinas cíclicas tales como norbornenos o tetraciclododecenos con etileno o propileno, poliésteres, poliestirenos, poliamidas, polímeros orgánicos halogenados, prefiriéndose los poliésteres tales como por ejemplo tereftalatos de polibutileno. “Materiales incompatibles o polímeros incompatibles” en el sentido de la presente invención significa que el material o el polímero existe en la película como partícula separada o como fase separada.

30 La densidad de la película puede variar en una gama de 0,5 a 0,85g/cm³, en función de la composición de la capa de base. Al respecto las vacuolas contribuyen a reducir la densidad, mientras que por el contrario los pigmentos como por ejemplo TiO₂ incrementan la densidad de la película, debido al mayor peso específico. La densidad de la lámina es preferiblemente de 0,6 a 0,8 g/cm³ debido a la capa de base que contiene vacuolas.

35 La capa de base puede contener además aditivos usuales tales como agentes neutralizadores, estabilizadores, agentes antiestáticos y/o lubricantes en cantidades efectivas en cada caso. Las siguientes indicaciones en % en peso se refieren en cada caso al peso de la capa de base.

40 Son agentes antiestáticos preferidos los monoestearatos de glicerina, sulfonatos de alcano alcalinos, polidiorganosiloxanos modificados con poliéter, es decir, etoxilados y/o propoxilados (polidialquildisiloxanos, polialquilfenilsiloxanos y similares) y/o las aminas terciarias alifáticas saturadas, de cadena esencialmente recta con un radical alifático con 10 a 20 átomos de carbono, sustituidos con grupos D-hidroxi-alquilo-(C₁-C₄), siendo especialmente adecuadas las N,N-bis(2-hidroxietyl)-alquilaminas con 10 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono en el radical alquílico. La
45 cantidad efectiva de agente antiestático está en la gama de 0,05 a 0,5% en peso.

Los lubricantes son amidas ácidas alifáticas superiores, ésteres ácidos alifáticos superiores, ceras y jabones metálicos, así como polidimetilsiloxanos. La cantidad efectiva de lubricante está en la gama de 0,01 a 3% en peso, preferiblemente 0,02 a 1% en peso. Es especialmente adecuada la adición de amidas ácidas alifáticas superiores en la gama de 0,01 a 0,25% en peso en la capa de base. Son amidas ácidas alifáticas particularmente adecuadas la amida del ácido erúxico y la estearilamida.

55 Como estabilizadores, que pueden usarse también en las demás capas, pueden utilizarse los compuestos estabilizadores usuales para etileno, propileno, y otros polímeros de olefina. Su cantidad añadida está entre 0,05 y 2% en peso. Son especialmente adecuados los estabilizadores fenólicos y fosfíticos tales como tris-2,6-dimetilfenilfosfito. Se prefieren estabilizadores fenólicos con una masa molar mayor que 500 g/mol, en particular pentaeritritil-tetrakis-3-(3,5-di-butil terciario-4-hidroxifenil)propionato o 1,3,5,-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-butil terciario-4-hidroxibencil)benzeno. Al respecto se usan estabilizadores fenólicos solos en una cantidad de 0,1 a 0,6% en peso, en particular de 0,1 a 0,3% en peso, estabilizadores fenólicos y fosfíticos en la proporción 1:4 a 2:1 y en una cantidad total de 0,1 a 0,4 % en peso, en particular 0,1 a 0,25 % en peso.

65 Los agentes neutralizantes, que también se utilizan en las capas restantes, son preferiblemente dihidrotalcita, estearato de calcio, y/o carbonato de calcio con un tamaño promedio de partículas de como máximo 0,7 µm, un tamaño absoluto de partículas menor que 10 µm y una superficie específica de al menos 40 m²/g. En general, se añade 0,02 a 0,1 % en peso.

- 5 Las capas intermedias contienen un 70 % a 100 % en peso, preferiblemente de 80 a 99 % en peso de homopolímero de propileno. Se prefieren homopolímeros de propileno isotácticos, que pueden contener dado el caso hasta 2% en peso de etileno como comonomero (minicopo), con un punto de fusión de 140 a 170 °C, preferiblemente de 150 a 165 °C, y un índice de fluidez (medición DIN 53 735 con una carga de 21,6 N y 230 °C) de 1,0 a 10 g/10 min, preferiblemente de 1,5 a 6,5 g/10 min. La parte soluble en n-heptano del polímero es generalmente de 0,5 a 10% en peso, preferiblemente de 2 a 5% en peso, referido al polímero inicial. La distribución de pesos moleculares del polímero de propileno puede variar. La relación entre el promedio en peso Mw y el promedio numérico Mn está generalmente entre 1 y 15, preferiblemente de 2 a 10, de manera especialmente preferente de 2 a 6. Una tal distribución de pesos moleculares estricta del homopolímero de propileno de la capa intermedia se logra por ejemplo mediante su degradación con peróxido o mediante la fabricación del polipropileno por medio de catalizadores de metaloceno adecuados.
- 10
- 15 Con preferencia se utilizan en las capas intermedias polipropilenos altamente cristalinos o altamente isotácticos, cuya isotacticidad de acuerdo con ¹³C-NMR es de al menos 95%, preferiblemente 96 - 99%. Esta modalidad se caracteriza por altos niveles de rigidez. Se descubrió que las capas intermedias de polímeros de propileno altamente isotácticos cubren a la vez la capa de base con contenido de vacuolas, tal que la capa de base ya no tiene influencia alguna sobre la rugosidad superficial. Cuanto más gruesas sean las capas intermedias, más pronunciado es este efecto. Sin embargo, al mismo tiempo, la mejora de la rigidez también es más pronunciada cuanto más gruesas son las capas intermedias. Por lo tanto, la mejora en la rigidez debido a capas intermedias gruesas de polímeros de propileno altamente isotácticos tiene a la vez un efecto negativo sobre la facilidad de desapilado y la separabilidad de la película cuando ésta se utiliza como etiqueta. De forma sorprendente, este efecto negativo no se presenta si la rugosidad de la superficie externa se incrementa a la vez a entre 1 y 3 µm añadiendo un polietileno incompatible. Por lo tanto, la invención tiene en particular efectos ventajosos en modalidades con capas intermedias de polímeros de propileno altamente isotácticos.
- 20
- 25
- 30 Las capas intermedias pueden contener los aditivos usuales descritos para las capas individuales tales como agentes antiestáticos, agentes neutralizantes, lubricantes y/o estabilizadores. El grosor de las capas intermedias es en general en cada caso al menos 3 µm y está preferiblemente en la gama de 4 - 12 µm, en particular de 6 a 10 µm.
- 35 Para modalidades en las que se desea una apariencia blanca con una elevada cobertura de la etiqueta, contiene una capa intermedia y dado el caso ambas capas intermedias, pigmentos, en particular TiO₂, por ejemplo en una cantidad de 2 a 8% en peso con relación al peso de la capa intermedia. No obstante, las capas intermedias generalmente no tienen ninguna vacuola y así presentan una densidad de ≥ 0.9 g/cm³.
- 40 El espesor total de la lámina para etiquetas es de al menos 30 µm y está preferiblemente en una gama de 35 a 90 µm, en particular de 45 a 75 µm. La capa de cubierta interna en el sentido de la presente invención es la capa de cubierta orientada al recipiente durante o después del etiquetado. Correspondientemente, la capa de cubierta exterior es el lado opuesto.
- 45 De forma sorprendente, la película correspondiente a la invención puede ser procesada a velocidades de ciclo altas sin que haya perturbaciones.
- 50 Por ejemplo, la película puede separarse e imprimirse según la invención a una velocidad de hasta 12.000 láminas, con preferencia de entre 3000 y 9000 láminas por hora. También la película impresa puede desapilarse a continuación sin problemas durante el proceso de troquelado.
- 55 La película puede emplearse de manera particularmente ventajosa como etiqueta in mould (en el molde), prefiriéndose el etiquetado en el molde mediante el procedimiento de moldeado por inyección.
- 60 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar la película de poliolefina según la invención mediante el procedimiento de coextrusión conocido per se. En el marco de este procedimiento, las masas fundidas correspondientes a las capas individuales de la película son coextruidas a la vez y conjuntamente a través de una boquilla plana, extrayéndose la película así obtenida sobre uno o más rodillos para solidificarla, estirándose (orientándose) la película multicapa a continuación, la película estirada se termofija y dado el caso se trata con plasma, corona o llama en la capa de superficie prevista para el tratamiento.
- 65 Se realiza un estiramiento biaxial (orientación) secuencialmente o simultáneamente. El estiramiento secuencial se realiza generalmente uno después de otro, prefiriéndose el estiramiento biaxial uno tras otro, en el que se estira primero longitudinalmente (en la dirección de la máquina) y luego transversalmente (perpendicular a la dirección de la máquina). La descripción que sigue de la fabricación de la película se realiza en base al ejemplo de una extrusión de película plana con estiramiento secuencial subsiguiente.

5 Primeramente el polímero o la mezcla de polímeros de las capas individuales se comprime y licúa en un extrusor, como es usual en el procedimiento de extrusión, pudiendo estar incluidos los aditivos añadidos dado el caso ya en el polímero o en la mezcla de polímeros. Luego las masas fundidas se prensan simultáneamente a través de una boquilla plana (boquilla de ranura ancha) y la película multicapa extruída que sale se estira en uno o más rodillos de estiraje a una temperatura de 10 a 100 °C, preferiblemente de 10 a 50 °C, enfriándose y solidificándose.

10 La película así obtenida se estira a continuación longitudinalmente y transversalmente respecto a la dirección de extrusión, lo que lleva a que se orienten las cadenas de moléculas. El estiramiento longitudinal se realiza preferiblemente a una temperatura de 70 a 130 °C, preferiblemente de 80 a 110 °C, convenientemente con la ayuda de dos rodillos que marchan a diferentes velocidades correspondientes a la proporción de estiramiento deseada, y el estiramiento transversal preferiblemente a una temperatura de 120 a 180 °C con la ayuda de un marco tensor biaxial correspondiente. Las relaciones de estiramiento longitudinales están en la gama de 3 a 8, preferiblemente de 4 a 6. Las relaciones de estiramiento transversal están en la gama de 5 a 10, preferiblemente de 7 a 9.

15 Al estiramiento de la lámina le sigue su fijación térmica (tratamiento con calor), en la que la película se mantiene a una temperatura de 100 a 160 °C durante aproximadamente 0,1 a 10 s. A continuación, se enrolla la película de la manera usual con un equipo de bobinar.

20 Preferiblemente, después del estiramiento biaxial se trata/n una o ambas superficies de la película con plasma, corona o llama según uno de los métodos conocidos. La intensidad del tratamiento está generalmente en la gama de 35 a 50 mN/m, preferiblemente de 37 a 45 mN/m.

25 En el tratamiento de corona se procede convenientemente guiándose la película a través de dos elementos conductores que sirven como electrodos, aplicándose entre los electrodos un voltaje tan alto, usualmente tensión alterna (aproximadamente 5 a 20 kV y 5 a 30 kHz), que pueden ocurrir descargas de efluvios o de corona. Mediante la descarga de efluvios o corona, se ioniza el aire por encima de la superficie de la película y reacciona con las moléculas de la superficie de la película, con lo que se forman inclusiones polares en la matriz polímera esencialmente no polar.

30 El tratamiento de superficie como por ejemplo el tratamiento de corona puede realizarse inmediatamente durante la fabricación de la película para etiquetas y también en un momento posterior, por ejemplo inmediatamente antes de la impresión de la etiqueta.

35 Se utilizaron los siguientes métodos de medición para caracterizar los materiales primarios y las películas:

Índice de fluidez

40 El índice de fluidez de los polímeros de propileno se midió según DIN 53 735 con una carga de 2,16 Kg y 230 °C, y a 190 °C y 2,16 kg para polietilenos.

Puntos de fusión

45 Medición de DSC, máximos de la curva de fusión, velocidad de calentamiento 20 K/min.

Densidad

50 La densidad se determinó según DIN 53 479, procedimiento A.

Medición de la rugosidad

55 Como medida de la rugosidad se midieron los parámetros de rugosidad Rz de las películas según DIN 4768 parte 1 y DIN ISO 4288, así como DIN 4772 y 4774 por medio de un rugosímetro del tipo S8P de la compañía Feinprüf Perthen GmbH, Göttingen, según el procedimiento de corte por palpación. El cabezal de medición, un sistema de detección de un patín según DIN 4772, estaba equipado con una punta de palpación con un radio de 5 µm y un ángulo de flanco de 90° con una fuerza de apoyo de 0,8 a 1,12 mN y un patín deslizante con un radio de 25 mm en la dirección de deslizamiento. La gama de medición vertical se ajustó a 62,5 µm, el tramo de palpación a 5,6 mm y el corte (cut-off) del filtro RC según DIN 4768/1 a 0,25 mm. Todos los valores de Rz en la presente solicitud se refieren a este corte de 0,25 mm.

Resistencia a la flexión

65 La resistencia a la flexión caracteriza la resistencia que opone una pieza de prueba a la flexión. La resistencia a la flexión se mide según DIN 53350.

Isotaxia

5 La isotaxia se determinó utilizando ¹³C-NMR en la fracción insoluble en n-heptano de la película según el método de las triadas. Este método se describe ampliamente en el documento EP 0645426A1 (páginas 9-12)

La invención se explicará ahora adicionalmente mediante ejemplos:

Ejemplo 1

10

Se extruyó una película preliminar de cinco capas a través de una boquilla de ranura ancha según el procedimiento de coextrusión. Esta película preliminar se estiró sobre un rodillo de enfriamiento, se solidificó y a continuación se orientó en las direcciones longitudinal y transversal y finalmente se fijó. La superficie de la capa de cubierta externa se trató preliminarmente mediante corona para incrementar la tensión superficial. La película de cinco capas tenía una estructura en capas de primera capa de cubierta (externa)/primera capa intermedia/capa de base/segunda capa intermedia/segunda capa de cubierta (interna). Las capas individuales de la película tenían la siguiente composición:

15

Primera capa de cubierta/externa (1,0 µm):

20

~ 80% en peso de copolímero de etileno-propileno con una proporción de etileno de 4% en peso y un punto de fusión de 135 °C, índice de fluidez de 7,3 g/10 min a 230 °C y una carga de 2,16 kg (DIN 53 735).

25

- 20% en peso de MDPE con un MFI de 0,28 g/10min (2,16kg y 190 °C); densidad de 0,937 g/cm³ y un punto de fusión de 126° C, 0,1 % en peso de agente antibloqueo de SiO₂.

Primera capa intermedia (7 µm)

30

100% en peso de homopolímero de propileno (PP) con una proporción soluble en decalina de 1,8 % en peso (referido a 100% de PP) y un punto de fusión de 166 °C; un índice de fluidez de 3,2 g/10 min a 230 °C y una carga de 2,16 kg (DIN 53 735) y una isotaxia ¹³C-NMR de 98,2 %.

Capa de base

35

85,8% en peso de homopolímero de propileno (PP) con una proporción soluble en decalina de 1,8 % en peso (referido a 100% de PP) y un punto de fusión de 166 °C; un índice de fluidez de 3,2 g/10 min a 230 °C y una carga de 2,16 kg (DIN 53 735) y una isotaxia ¹³C-NMR de 98,2 % y

40

10% en peso de carbonato de calcio con un diámetro promedio de partícula de 3,5 µm, 4% en peso de TiO₂ con un diámetro promedio de partícula de 0,1 a 0,3 µm, 0,2 % en peso de amina alifática terciaria como agente antiestático (Armostat 300).

Segunda capa intermedia (3,6 µm)

45

100 % en peso de homopolímero de propileno (PP) con una proporción soluble en decalina de 1,8 % en peso (referido a 100% de PP) y un punto de fusión de 166 °C; un índice de fluidez de 3,2 g/10 min a 230 °C y una carga de 2,16 kg (DIN 53 735) y una isotaxia ¹³C-NMR de 98,2 %.

50

Segunda capa de cubierta/capa de cubierta interna (3,0 µm)

55

~ 65 % en peso de copolímero de propileno-etileno con una proporción de etileno de 4 % en peso (referido al copolímero) y un punto de fusión de 135 °C; un índice de fluidez de 7,3 g/10 min a 230 °C y una carga de 2,16 kg (DIN 53 735),

35 % en peso de MDPE con un MFI de 0,28 g/10min (2,16 kg y 190 °C); densidad de 0,937 g/cm³ y un punto de fusión de 126 °C, 0,1 % en peso de agente antibloqueante de SiO₂.

60

Todas las capas de la película contenían además agente estabilizador y neutralizante en cantidades usuales.

En detalle, se eligieron las siguientes condiciones y temperaturas en la fabricación de la película:

65

Extrusión:	temperatura de extrusión aproximadamente 250 °C
rodillo de enfriamiento:	temperatura 25 °C
estiramiento longitudinal:	T= 120 °C
estiramiento longitudinal en el	factor 4,8
estiramiento transversal:	T= 155 °C

estiramiento transversal en el factor 8
fijación T= 133 °C

- 5 La película se trató superficialmente en la superficie de la capa de cubierta externa por medio de corona. La película tenía un grosor de 65 µm. La rugosidad Rz en la superficie de la primera capa de cubierta fue de 1,4 µm y en la superficie de la segunda capa de cubierta 4,2 µm.

EJEMPLO 2

- 10 Se fabricó una película según se describe en el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1, el grosor de la capa de cubierta externa se incrementó a 2,5 µm. Correspondientemente, para mantener el grosor total de la película, se redujo a la vez el grosor de la capa de base en aproximadamente 1,5 µm. El resto de la composición y las condiciones del procedimiento para la fabricación de la película permanecieron sin cambios. La película tenía un grosor de 65 µm. La rugosidad Rz en la superficie de la primera capa de cubierta se incrementó ligeramente a 2,0 µm y permanecía sin cambios en 4,2 µm en la superficie de la segunda capa de cubierta.

EJEMPLO 3

- 20 Se fabricó una película según el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1, se añadió 3,0 % en peso de TiO₂ a ambas capas intermedias y la proporción de homopolímero de propileno se redujo correspondientemente a 97 % en peso. El resto de la composición y las condiciones del procedimiento para fabricar la película permanecieron sin cambios. La película tenía un grosor de 65 µm. La rugosidad Rz en la superficie de la primera capa de cubierta se incrementó a 2,5 µm y era de 5,4 µm en la superficie de la segunda capa de cubierta.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

- 30 Se fabricó una película según el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1, la proporción de MDPE se redujo a 0 % y la proporción de copolímero se incrementó a aproximadamente 100 % en peso en ambas capas de cubierta. El resto de la composición y las condiciones del procedimiento para fabricar la película, permanecieron sin cambios. La película tenía un grosor de 65 µm. La rugosidad Rz en la superficie de la primera capa de cubierta era de 0,6 µm y en la superficie de la segunda capa de cubierta, de 1,0 µm.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

- 35 Se fabricó una película según el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1, la proporción de MDPE se redujo a 0 % y la proporción de copolímero se incrementó a aproximadamente 100 % en peso en las capas de cubierta externas. El resto de la composición y las condiciones del procedimiento para fabricar la película, permanecieron sin cambios. La película tenía un grosor de 65 µm. La rugosidad Rz en la superficie de la primera capa de cubierta era de 0,6 µm y permaneció sin cambios en 4,2 µm en la superficie de la segunda capa de cubierta.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

- 45 Se fabricó una película según el ejemplo 2. A diferencia del ejemplo 2, la proporción de MDPE se aumentó a 35 % en peso y la proporción de copolímero se redujo a aproximadamente 65 % en peso en las capas de cubierta externas. El resto de la composición y las condiciones del procedimiento para fabricar la película permanecieron sin cambios. La película tenía un grosor de 65 µm. La rugosidad Rz en la superficie de la primera capa de cubierta era de 3,5 µm y permaneció sin cambios en 4,2 µm en la superficie de la segunda capa de cubierta.

EJEMPLO COMPARATIVO 4

- 55 Se fabricó una película según el ejemplo 2. A diferencia del ejemplo 2, la proporción de MDPE se redujo a 20 % en peso y la proporción de copolímero se aumentó a aproximadamente 80 % en peso en las capas de cubierta internas. Adicionalmente se modificó la composición de las dos capas intermedias. Ambas capas intermedias tenían ahora la misma composición que la capa de base del ejemplo 1. Con ello se fabricó de hecho una película de tres capas. El resto de la composición y las condiciones del procedimiento para fabricar la película, permanecieron sin cambios. La rugosidad Rz en la superficie de la primera capa de cubierta era de 4,1 µm y en la superficie de la segunda capa de cubierta 7,4 µm.

EJEMPLO COMPARATIVO 5

- 65 Se fabricó una película según el ejemplo comparativo 2. A diferencia del ejemplo comparativo 2, se añadió 3,0 % en peso de TiO₂ a ambas capas intermedias y la proporción de homopolímero de propileno

se redujo correspondientemente. El resto de la composición y condiciones del procedimiento para fabricar la película permanecieron sin cambios. La película tenía un grosor de 65 µm. La rugosidad Rz en la superficie de la primera capa de cubierta se incrementó a 1,5 µm y era de 5,4 µm en la superficie de la segunda capa de cubierta.

5

Se compararon las resistencias a la flexión de las películas de los ejemplos y ejemplos comparativos. Se imprimieron entonces las películas sobre la capa de cubierta externa, se cortaron a medida y se apilaron. Las pilas de etiquetas así preparadas se aportaron a una máquina de moldeado por inyección con un dispositivo para el etiquetado en el molde y se usaron como etiquetas in-mould. Los resultados de estos experimentos se resumen en la siguiente tabla:

10

	Resistencia a la flexión	Imagen impresa	Desapilado
Ejemplo 1	+++	++	+++
Ejemplo 2	+++	++	+++
Ejemplo 3	+++	+*	+++
Ejemplo comparativo 1	+++	+++	- - -
Ejemplo comparativo 2	+++	+++	- - -
Ejemplo comparativo 3	+++	-	+++
Ejemplo comparativo 4	- - -	- -	- -
Ejemplo comparativo 5	+++	++	-

* La imagen impresa se caracterizó por una buena impresión en blanco

REIVINDICACIONES

- 5 1. Película de poliolefina multicapa, opaca, orientada biaxialmente, con un grosor de al menos 30 μm , formada por una capa de base que contiene vacuolas y capas intermedias aplicadas a ambos lados sobre la misma y capas de cubierta a ambos lados,
caracterizada porque ambas capas intermedias tienen un grosor de al menos 3 μm y contienen al menos un 70% en peso de un homopolímero de propileno y ambas capas de cubierta están constituidas por una mezcla de polímeros incompatibles y la capa de cubierta interna tiene una rugosidad superficial Rz de al menos 3,0 μm (corte de 0,25 mm) y la capa de cubierta externa tiene una rugosidad de 1 a 3 μm (corte de 0,25 mm), siendo la rugosidad de la capa de cubierta interna en al menos 1,5 μm mayor que la rugosidad de la capa de cubierta externa.
- 10 2. Película según la reivindicación 1,
caracterizada porque ambas capas de cubierta están formadas por una mezcla de homopolímero de propileno, copolímero de propileno y/o terpolímero de propileno y un polietileno.
- 15 3. Película según la reivindicación 1 ó 2,
caracterizada porque la capa de cubierta interna contiene entre 30 y 90% en peso de homopolímero de propileno, copolímero de propileno y/o terpolímero de propileno referido al peso de la capa de cubierta interna.
- 20 4. Película según una de las reivindicaciones 1 a 3,
caracterizada porque la capa de cubierta interna contiene entre 10 y 70 % en peso de polietileno, con preferencia HDPE o MDPE, referido al peso de la capa de cubierta interna.
- 25 5. Película según una de las reivindicaciones 1 a 4,
caracterizada porque la capa de cubierta externa contiene entre 75 y 97 % en peso de homopolímero de propileno, copolímero de propileno y/o terpolímero de propileno y entre 3 y 25 % en peso de polietileno, con preferencia HDPE o MDPE, referido al peso de la capa de cubierta externa.
- 30 6. Película según una de las reivindicaciones 1 a 5,
caracterizada porque cada capa de cubierta contiene < 1 % en peso de materiales de relleno con forma de partículas, en particular agentes antibloqueantes.
- 35 7. Película según una de las reivindicaciones 1 a 6,
caracterizada porque el homopolímero de propileno de las capas intermedias contiene en cada caso entre 0 y 2 % en peso de etileno.
- 40 8. Película según una de las reivindicaciones 1 a 7,
caracterizada porque una o ambas capa(s) intermedia(s) contiene(n) homopolímero de propileno altamente isotáctico.
- 45 9. Película según una de las reivindicaciones 1 a 8,
caracterizada porque una o ambas capa(s) intermedia(s) contiene(n) TiO_2 .
- 50 10. Película según una de las reivindicaciones 1 a 9,
caracterizada porque una o ambas capa(s) intermedia(s) contienen homopolímero de propileno altamente isotáctico que tiene un isotaxia 13-C-NMR(triada) de 96-99 %.
- 55 11. Película según una de las reivindicaciones 1 a 10,
caracterizada porque el grosor de cada capa intermedia es de entre 5 y 10 μm .
12. Película según una de las reivindicaciones 1 a 11,
caracterizada porque ambas capas intermedias tienen una densidad de $\geq 0,9 \text{ g/cm}^3$
13. Utilización de una película según una de las reivindicaciones 1 a 12 como una etiqueta in-mould (en el molde) en el moldeado por inyección.