

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 416**

51 Int. Cl.:

C08J 7/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2012 PCT/US2012/069167**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2013 WO2013112239**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2012 E 12808622 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2807210**

54 Título: **Películas recubiertas**

30 Prioridad:

25.01.2012 US 201261590417 P

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

20.04.2017

73 Titular/es:

**JINDAL FILMS AMERICAS LLC (100.0%)
411 Pegasus Parkway
LaGrange, GA 30240, US**

72 Inventor/es:

**GRINGOIRE, BRUNO, R. y
LIESTMAN, DAVID, A.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 609 416 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

Películas recubiertas

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere, de forma general, a recubrimientos con carga de arcilla de base acuosa que presentan un brillo bajo, excelente adhesión de la tinta y calidad de impresión, así como una excelente superficie receptora para cintas de impresión de transferencia térmica. La película resultante se puede recubrir en su lado opuesto con un recubrimiento adhesivo adecuado que se puede usar en aplicaciones de etiquetas sensibles a la presión.

Antecedentes

15 Las películas recubiertas de base acuosa mates suelen requerir la utilización de partículas de arcilla o carbonato de calcio con un tamaño grande ($>10\ \mu\text{m}$) y agente(s) blanqueante(s) como dióxido de titanio para proporcionar un acabado satinado o mate análogo al papel. Los recubrimientos con carga de arcilla típicos son abrasivos y, por consiguiente, pueden provocar un aumento en los costes de fabricación debido al desgaste del equipo de recubrimiento. La utilización de costosas cuchillas rascadoras recubiertas de cerámica que presentan un período de vida de pocas horas es lo habitual con los recubrimientos convencionales con carga de arcilla. La tecnología de 20 fotograbado directo e inverso ("RDG") requerirá rodillos de fotograbado grabados de cerámica, y la velocidad de recubrimiento está limitada debido a la alta viscosidad de cizallamiento. Otras tecnologías de recubrimiento tales como los dispositivos de recubrimiento de rodillos Mayer (lisos o con envoltura de alambre) aceptan dichos recubrimientos abrasivos; sin embargo, es muy difícil conseguir la homogeneidad del recubrimiento debido a 25 grandes arañazos o defectos continuos como depresiones en la superficie del recubrimiento, provocados por las partículas que quedan atrapadas en el rodillo. Además, la sedimentación de las partículas requiere la agitación continua de la composición de recubrimiento para evitar la variabilidad en las propiedades de la película tales como la rugosidad y el brillo de la superficie.

30 Lo que se necesita es un recubrimiento en película que sea fácil de producir -con poca o ninguna sedimentación de las cargas de partículas en la composición de recubrimiento- junto con una capacidad de impresión de aspecto excelente con una adhesión adecuada. Es especialmente deseable disponer de una superficie receptora mejorada para cintas de impresión de transferencia térmica ("TTR") destinada a cintas de impresión de transferencia térmica de tipo cera, cera/resina y resina.

35 Las publicaciones relevantes incluyen las siguientes: documento EP 1 326 910 A1; documento EP 0 878 320; documento EP 0 782 932; documento US 6.844.034; documento US 5.789.123; documento US 5.662.985; documento US 2008/0081160; documento US 2007/248810; documento US 2004/0109997; y documento WO 2011/100029.

40 El documento WO-A-2009/035453 desvela una composición electroconductora que comprende un aglutinante y partículas de carga que tienen un núcleo recubierto de plata, en la que la composición tiene una resistividad de lámina inferior a aproximadamente 0,100 Ohmios/cuadrado/25 micrómetros. El documento WO-A-02/12405 desvela un elemento plano que tiene una superficie oscura que presenta una absorción solar reducida que comprende un sustrato y un recubrimiento que comprenden un aglutinante y uno o más pigmentos que proporcionan una alta 45 reflectancia y un calentamiento reducido derivado de la luz solar. El documento WO-A-2011/129964 desvela un recubrimiento de película polimérica que incluye un componente de carga y un componente aglutinante, siendo al menos uno de los cuales hidrófobo para conferir resistencia al agua y resistencia a los disolventes que resiste la retirada de la etiqueta junto con el recubrimiento. El documento DE-A-19740757 desvela recubrimientos que se 50 pueden obtener aplicando un material de recubrimiento exento de disolventes y/o de base acuosa que contiene partículas de polímero, evaporando agua no unida y uniendo las partículas por fusión.

Sumario

55 En un aspecto, la presente invención proporciona una película que tiene una composición de recubrimiento como se define en la reivindicación 1. Las características opcionales de la película, una etiqueta que comprende la película y el uso de la película en una aplicación de envasado o etiquetado son el objeto de las reivindicaciones dependientes. En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para recubrir una película según lo definido en la 60 reivindicación 12. Las características opcionales del método son el objeto de las reivindicaciones dependientes.

65 En el presente documento, se desvelan composiciones de recubrimiento que comprenden una emulsión acuosa de partículas de carga, una composición aglutinante que comprende polímero acrílico y copolímeros de etileno ácido acrílico, promotores de la adhesión no reticulantes, y opcionalmente, un polímero de uretano, copolímero de estireno-acrílico, o una combinación de los mismos, y en las que el(los) agente(s) reticulante(s) y los disolventes orgánicos están esencialmente ausentes de la composición.

También se desvelan películas que tienen una composición de recubrimiento adherida a las mismas, en las que la composición de recubrimiento comprende una carga de partículas; una composición aglutinante que comprende polímero acrílico y copolímeros de etileno ácido acrílico; un promotor de la adhesión no reticulante, y opcionalmente, un polímero de uretano, copolímero de estireno-acrílico o una combinación de los mismos; y en la que el(los) agente(s) reticulante(s) está(n) esencialmente ausente(s) de la composición; y en la que la película recubierta tiene un brillo a 45° (ASTM D2457) inferior a 30 o 25 o 20 o 15.

También se desvela un método de recubrimiento de una película que comprende suspender en agua (lo más preferiblemente, un medio que consiste en agua) una composición de recubrimiento que comprende un relleno de partículas, una composición aglutinante que comprende polímero acrílico y copolímeros de etileno ácido acrílico; promotor de la adhesión no reticulante y, opcionalmente, un polímero de uretano, copolímero de estireno-acrílico, o una combinación de los mismos; y en la que el(los) agente(s) reticulante(s) está(n) esencialmente ausente(s) de la composición; aplicar una capa de la composición de recubrimiento suspendida sobre una película; eliminar el agua de la capa adherida de composición de recubrimiento; y formar una película recubierta que tiene un peso seco de composición de recubrimiento comprendido en el intervalo de 0,50 o 0,80 o 1,0 g/m² a 3,0 o 4,0 o 5,0 o 6,0 g/m² y un brillo a 45° (ASTM D2457) inferior a 30 o 25 o 20 o 15.

Descripción detallada

La presente invención es una película recubierta que tiene un acabado mate o análogo al papel que se puede imprimir fácilmente mediante tintas y cintas convencionales, UV y TTR. La película puede ser esencialmente cualquier tipo de película polimérica, preferiblemente una película a base de polipropileno y, lo más preferiblemente, una película de polipropileno orientado que tenga una, dos, tres o más capas, que tenga la composición de recubrimiento adherida a la misma. El recubrimiento crea el aspecto mate y la capacidad de impresión de la película. La composición de recubrimiento incluye al menos una o más cargas de partículas, un componente aglutinante, al menos un promotor de la adhesión y, opcionalmente, un componente de acabado mate. Las composiciones de recubrimiento obtienen su aspecto mate gracias a las cargas de partículas, pero los inventores han descubierto que, preferiblemente, cuando se añade un componente de acabado mate tal como un polímero de uretano, se necesita menos carga de partículas para conseguir el acabado mate deseado.

El acabado mate y el tacto de las películas recubiertas se puede caracterizar por el brillo (ASTM D2457) de la película recubierta. Preferiblemente, la película recubierta tiene un brillo a 45° inferior a 30 o 25 o 20 o 15. Además, el recubrimiento de la película es relativamente ligero, preferiblemente, el peso seco de la composición de recubrimiento sobre la película está comprendido en el intervalo de 0,50 o 0,80 o 1,0 g/m² a 3,0 o 4,0 o 5,0 o 6,0 g/m².

La composición de recubrimiento usada para recubrir las películas es una emulsión y/o suspensión en un medio acuoso, en el que los disolventes orgánicos están esencialmente ausentes. "Disolventes orgánicos" pretende significar los disolventes típicos conocidos en la técnica tales como tetrahidrofurano u otros éteres, alcohol isopropílico u otros alcoholes que son líquidos a temperatura ambiente, alcanos que son líquidos a temperatura ambiente (por ejemplo, hexano), cetonas líquidas (por ejemplo, acetona, metiletilcetona) y aldehídos, y otros disolventes comunes conocidos en la técnica. Dichos disolventes orgánicos están preferentemente esencialmente ausentes de la composición de recubrimiento, lo que significa que no están presentes a ningún nivel detectable o, si están presentes, están presentes hasta menos del 0,1 % en peso o 0,5 % en peso o 1 % en peso de la composición de recubrimiento.

También están ausentes de las composiciones de recubrimiento y de las películas recubiertas los agentes de reticulación o "agentes reticulantes". Los ejemplos de agentes reticulantes incluyen aquellos compuestos conocidos en la técnica que son reactivos a temperatura ambiente con poliolefina, poliácido o polímeros de poliuretano para potenciar o alterar la reticulación intermolecular o intramolecular. Los ejemplos de dichos agentes reticulantes incluyen formaldehído de melamina, compuestos de aziridina polifuncionales, isocianatos, carbonato de amonio y cinc, carbonato de circonio, compuestos de carbodiimida polifuncionales y/o compuestos de oxirano (preferiblemente epoxi). Dichos agentes reticulantes se describen en, por ejemplo, el documento EP 1 326 910 A1.

Preferiblemente, los agentes blanqueantes también están ausentes de la composición, ya que la composición de recubrimiento tendrá un acabado claro o blanco deseable sin blanqueadores. De esta manera, preferiblemente, los blanqueadores tales como el dióxido de titanio u otros óxidos metálicos están esencialmente ausentes, lo que significa que no están presentes a ningún nivel mensurable en el recubrimiento de la película o en la composición de recubrimiento o, si están presentes, están presentes hasta menos del 0,5 % en peso o 1 % en peso de la composición de recubrimiento.

Por lo tanto, la invención se puede describir como una película que tiene una composición de recubrimiento adherida a la misma o "película recubierta", en la que la composición de recubrimiento comprende (o consiste esencialmente en, o consiste en, en la realización más preferida) carga de partículas, una composición aglutinante que comprende preferiblemente polímero acrílico y copolímeros de etileno ácido acrílico, promotor(es) de la adhesión no reticulante(s) y componentes de acabado mate opcionales, preferiblemente polímero de uretano, copolímero de

estireno-acrílico, o una combinación de los mismos, en la que el(los) agente(s) reticulante(s) está(n) esencialmente ausente(s) de la composición, y en la que la película recubierta tiene un brillo a 45° (ASTM D2457) inferior a 30 o 25 o 20 o 15.

- 5 La película recubierta de la invención se prepara adhiriendo una dispersión acuosa (o emulsión o suspensión) de los diversos componentes sobre la película polimérica deseada, y eliminando a continuación el agua de la composición para formar la película recubierta. En una realización preferida, puede existir una imprimación entre la película polimérica y el recubrimiento de la invención para mejorar su adherencia a la película polimérica.
- 10 A continuación, se describen más detalladamente los diversos componentes de la composición de recubrimiento y cómo se fabrica.

Carga de partículas

- 15 La "carga de partículas" es cualquier composición que es insoluble en agua y, por tanto, que forma una suspensión opaca o translúcida, y que tiene un tamaño medio de partícula inferior a 10 µm u 8 µm o 5 µm o 2 µm o 1 µm. O, expresado en forma de intervalo, la carga de partículas puede tener un tamaño medio de partícula comprendido en el intervalo de 0,050 µm o 0,10 µm o 0,2 µm o 0,5 µm a 2 µm o 5 µm u 8 µm o 10 µm. El carga de partículas puede ser orgánica o inorgánica, o alguna combinación de los mismos; y puede ser natural o sintética, o una combinación
- 20 de ambos. En una realización preferida, la carga de partículas es un compuesto a base de óxido de sílice-alúmina que tiene el tamaño de partícula deseado.

Siempre que el tamaño medio de partícula esté comprendido en los intervalos indicados en el presente documento, también se pueden usar otras arcillas. Otra carga de partículas puede comprender una dispersión de partículas de al menos una de sílice (calidades Syloid W500 y W900 de Grace Davison -dichas calidades están especialmente diseñadas para recubrimientos de base acuosa), alúmina, dióxido de titanio, carbonato de calcio, fluorosilicato de sodio y magnesio, hectorita sintética, bentonita, montmorillonita, arcillas de caolinita, polifosfato alcalino, talco, sales de silicato alcalinas, vidrio de agua (sales de potasio, litio y/o sodio, tales como silicato de sodio), sílice de superficie modificada, alúmina de superficie modificada, dióxido de titanio de superficie modificada, carbonato de calcio de superficie modificada, talco de superficie modificada y mezclas de los mismos. Los ejemplos de polifosfatos alcalinos adecuados pueden incluir al menos un pirofosfato tetrasódico, hexametáfosfato de sodio, tripolifosfato de sodio, pirofosfato ácido disódico, tetrapolifosfato hexasódico y polifosfato tetrapotásico, incluidas las mezclas de los mismos. Las arcillas más preferidas son las arcillas de caolinita tales como Lithosperse™ 7015 HS y 7005 CS de Huber Engineering Minerals.

La carga de partículas, que es preferentemente una arcilla, normalmente está presente en una cantidad, en una base del peso en seco, comprendida en el intervalo del 30 % en peso o 40 % en peso o 45 % en peso o 50 % en peso al 65 % en peso o 70 % en peso o 75 % en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento. Cuando el polímero de uretano o el copolímero de estireno-acrílico está presente, la carga de partículas está presente en la composición de recubrimiento, en una base del peso en seco, comprendida en el intervalo del 30 % en peso o 35 % en peso o 40 % en peso al 45 % en peso o 50 % en peso o 55 % en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento. Así pues, en realizaciones preferidas, un componente que produce un acabado mate, tal como un polímero de uretano o un copolímero de estireno-acrílico, evitará la necesidad de la carga de partículas, lo que es una ventaja para el equipo usado para dispensar la carga.

Componente aglutinante

Las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento normalmente incluyen dos o más polímeros de base acrílica, comercializados y preparados normalmente en suspensión o emulsión, y usados como tales en las composiciones de recubrimiento de la invención. Como se usan en el presente documento, dichos "polímeros de base acrílica" son polímeros que incluyen al menos un resto éster insaturado. Los ejemplos de polímeros de base acrílica son aquellos polímeros con uno o más "restos éster insaturados", por ejemplo, que comprenden una especie orgánica que comprende uno o más grupos funcionales de "hidrocarbildenilcarboniloxi", análogos y/o restos derivados, por ejemplo, restos que comprenden funcionalidades de (met)acrilato y/o derivados de los mismos. Los "restos éster insaturados" pueden comprender ácidos α,β-insaturados genéricos opcionalmente sustituidos, ésteres y/u otros derivados de los mismos.

Los restos de éster insaturados preferidos son los representados por la Fórmula (I): $R^1R^2C=CR^3-OCOR^4$, en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan, cada uno independientemente, -H (hidrogeno), opcionalmente, sustituyentes y/u, opcionalmente, grupos orgánicos sustituidos; y todos los isómeros adecuados de los mismos, las combinaciones de los mismos en la misma especie y/o mezclas de los mismos. Los restos más preferidos de Fórmula (I) (incluyendo los isómeros y las mezclas de los mismos) son aquellos en los que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente entre: -H, sustituyentes opcionales e hidrocarbilo C_{1-10} opcionalmente sustituido, lo más preferiblemente, -H, hidroxilo, amino e hidrocarbilo C_{1-6} , por ejemplo, -H, -OH y alquilo C_{1-4} .

Cuando R_1 y R_2 son -H y R_3 es H, la Fórmula (I) representa un resto acrilato, que incluye ésteres de acrilato y

derivados de los mismos. Cuando R^1 y R^2 son -H, y R^3 es metilo, la Fórmula (I) representa un resto metacrilato que incluye ésteres de metacrilato y derivados de los mismos. Se prefieren, en especial, los restos acrilato y/o metacrilato de Fórmula (I). Convenientemente, los restos de Fórmula (I) son aquellos en los que R^1 y R^2 son independientemente -H, metilo u -OH, y R^3 es -H o metilo.

5 Más convenientemente, los restos de Fórmula (I) son aquellos en los que R^1 es -OH, R^2 es metilo y R^3 es -H, y/o los tautómero(s) de los mismos (por ejemplo, de una especie funcional de acetoacetoxi). Los restos éster insaturados más convenientes se seleccionan entre: $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$; $-\text{OCO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; acetoacetoxi, $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})$, y todos los tautómeros adecuados de los mismos. Se apreciará que se podría usar cualquier resto adecuado representado por la Fórmula (I) en el contexto de la presente invención tal como otros restos reactivos.

15 En una realización preferida, las composiciones de recubrimiento de la invención incluyen una composición aglutinante que comprende polímero acrílico, y un copolímero de etileno ácido acrílico. En la realización más preferida, el aglutinante consiste en un polímero acrílico, y un copolímero de etileno ácido acrílico. Ejemplos comerciales de polímeros acrílicos adecuados son las emulsiones acrílicas NeoCryl™ de NeoResins, y en particular, las emulsiones acrílicas NeoCryl XK-90. Preferiblemente, la viscosidad Brookfield, a 25 °C, de la emulsión de polímero acrílico está comprendida en el intervalo de 1 mPa.s (1 cPs) o 10 mPa.s (10 cPs) o 20 mPa.s (20 cPs) o 30 mPa.s (30 cPs) a 125 mPa.s (125 cPs) o 150 mPa.s (150 cPs) o 200 mPa.s (200 cPs) o 300 mPa.s (300 cPs).

20 Los ejemplos comerciales de copolímeros de etileno ácido acrílico ("EAA") adecuados son los copolímeros Primacor™ de Dow, en particular, dichos copolímeros que incluyen, en el intervalo del 10 % en peso o 15 % en peso al 30 % en peso o 35 % en peso o 40 % en peso unidades derivadas de ácido acrílico en el polímero. Estos polímeros también se suelen comercializar y preparar en forma de una emulsión en agua, con amoníaco y/o iones alcalinos, y los ejemplos específicos incluyen Primacor 5980 y otros polímeros similares. Los polímeros también pueden ser sólidos, y los copolímeros preferidos tienen un punto de reblandecimiento Vicat comprendido en el intervalo de 25 °C o 30 °C o 35 °C a 45 °C o 50 °C o 55 °C o 60 °C. Cuando se hace referencia a "copolímeros de etileno ácido acrílico" (plural), se incluye el copolímero de etileno ácido acrílico, así como el copolímero de etileno ácido metacrílico, y los ésteres C_{1-6} (derivados de éster) de cada uno de ellos. En la realización más preferida, sin embargo, el aglutinante incluye copolímero de etileno ácido acrílico o "EAA".

30 El componente EAA también puede ser un ionómero, que son bien conocidos en la técnica. En una realización particular, el componente de ácido acrílico es un ionómero que comprende del 60 % en peso o 65 % en peso al 80 % en peso u 85 % en peso o 90 % en peso o 95 % en peso de unidades derivadas de etileno, siendo el resto del polímero ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres C_{1-6} de cada uno de ellos, o combinaciones de los mismos, junto con un ión metálico o amoníaco asociado con los anteriores.

35 Preferiblemente, el polímero acrílico está presente en la composición de recubrimiento, en una base del peso en seco, comprendido en el intervalo del 5 % en peso o 10 % en peso o 15 % en peso al 20 % en peso o 25 % en peso o 30 % en peso o 35 % en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento. Asimismo, preferiblemente la composición de recubrimiento comprende, en una base del peso en seco, comprendido en el intervalo del 5 % en peso o 7 % en peso al 15 % en peso o 20 % en peso o 25 % en peso del copolímero de etileno ácido acrílico, en función del peso total de la composición de recubrimiento.

Promotor de la adhesión

45 También están presentes uno o más promotores de la adhesión no reticulantes en la composición de recubrimiento y en las películas recubiertas de la invención. Los promotores de la adhesión son compuestos bien conocidos que potencian la adhesión de una composición que formaría una película o un recubrimiento sobre algunos sustratos a dicho sustrato. Un promotor de la adhesión "no reticulante" es aquel que no es químicamente reactivo en la formación de enlaces covalentes intramoleculares o intermoleculares.

50 Preferiblemente, la composición de recubrimiento comprende, en una base del peso en seco, comprendido en el intervalo del 0,5 % en peso o 1 % en peso o 2 % en peso al 5 % en peso u 8 % en peso o 10 % en peso del promotor de la adhesión no reticulante, en función del peso total de la composición de recubrimiento. Preferiblemente, el promotor de la adhesión se selecciona del grupo que consiste en acrilatos etilénicamente insaturados y ésteres C_{1-6} de los mismos; aceto-acetoxi-etilmetacrilato y ésteres C_{1-6} de los mismos; polímeros injertados con anhídrido maleico (por ejemplo, polipropileno o polietileno injertado con anhídrido maleico); y mezclas de los mismos. En la realización más preferida, el promotor de la adhesión es aceto-acetoxi-etilmetacrilato y ésteres C_{1-6} de los mismos, e incluso aún más preferiblemente, es aceto-acetoxi-etilmetacrilato ("AAEM").

Componentes de acabado mate

60 Componentes opcionales de la composición de recubrimiento son los que se denominan componentes de acabado mate. Se trata de componentes poliméricos que añaden o potencian el aspecto y el tacto análogo al papel de una superficie de película polimérica. En una realización preferida, la composición de recubrimiento o el recubrimiento de la película incluyen al menos un componente de acabado mate. Los ejemplos preferidos de dichos compuestos

poliméricos son polímeros de uretano y copolímeros de estireno-acrílico. Por lo tanto, una realización preferida de la composición de recubrimiento de la invención incluye polímero de uretano, copolímero de estireno-acrílico o una combinación de los mismos.

5 El término "poliuretano" o "polímero de uretano", como se usa en el presente documento, comprende homopolímeros de uretano, mezclas de poliuretanos con otros polímeros (mezclas de poliuretano) y/o copolímeros que comprenden unidades de repetición de uretano (carbamato) y una o más unidades de repetición adicionales tales como acrilato(s). Los poliuretanos, como se usan en el presente documento, pueden denotar aquellos que comprenden grupos isocianato libres o bloqueados. Los grupos isocianato bloqueados sobre los que reaccionan
10 agentes bloqueantes conocidos tales que (por ejemplo, tras el calentamiento) el isocianato bloqueado se disocia para generar grupos isocianato libres, por ejemplo, disponible para reaccionar con grupos de ácido o poliol adecuados para formar una cadena o red de polímero de poliuretano. Preferiblemente, el polímero de uretano útil en la invención se usa en forma de una emulsión o suspensión acuosa o en forma de "látex".

15 Los polímeros de uretano específicos que se pueden usar en la presente invención comprenden uretano muy duro tal como el comercialmente disponible de UCB Chemicals con la designación comercial DW 4860. Otros polímeros de uretano adecuados incluyen Neorez™ R1020 y otros de DSM Neoresins.

Los polímeros de uretano de la presente invención se pueden formar, por ejemplo, usando monoisocianatos y
20 poliisocianatos. Los isocianatos pueden ser alifáticos lineales, alifáticos cíclicos, aromáticos y mezclas de los mismos. Los ejemplos de poliisocianatos disponibles comercialmente incluyen el diisocianato de isoforona Vestanat™ de HULS America Inc. (Piscataway, N. J.), TMXDT™, que es un diisocianato de tetrametilxileno de Cyanamid (Wayne, N. J.), Luxate™ HM, que es un diisocianato de hexametileno de Olin Corporation (Stamford, Conn.), diisocianato de difenilmetano de Upjohn Polymer Chemicals (Kalamazoo, Mich.), Desmodur™ W, que es un
25 dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato de Bayer Corporation (Pittsburgh, Pa.) y diisocianato de tolueno. Los isocianatos preferidos son diisocianato de hexametileno ("HDI"), diisocianato de isoforona, y mezclas de los mismos, más preferentemente el trímero HDI.

Los polímeros de uretano útiles en la invención se pueden producir mediante reacción con dioles poliméricos y/o
30 polioles de poliéster. Dichos polioles pueden tener números de hidroxilo en un intervalo de 20 a 140, y preferentemente de 40 a 110. Los polioles poliméricos adecuados pueden incluir polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de policarbonato, polioles de poliuretano, polioles de poliacetato, polioles de poliacrilato, polioles de policaprolactona, polioles de poliesteramida, polioles de polioéter y mezclas de los mismos.

35 Los alquiliendoles también se pueden usar en la preparación de poliuretanos útiles. Los alquiliendoles pueden tener números de hidroxilo en un intervalo de 130 a 1.250, y preferentemente de 950 a 1.250. Los alquiliendoles preferidos incluyen 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y 2-metil-1,3-propanodiol, y pueden estar presentes en el poliuretano en un intervalo del 0,1 % en peso al 10,0 % en peso, y preferentemente del 0,5 % en peso al 5,0 % en peso, basado en 100 partes de sólidos de polímero totales.

40 Los polioles de funcionalidad superior se pueden usar en la preparación de polímeros de poliuretano-urea útiles. Los ejemplos adecuados incluyen glicerol, trimetilolpropano, 1,2,4-butano-triol, 1,2,6-hexano-triol y mezclas de los mismos. El poliol de funcionalidad superior preferido es trimetilolpropano. Los polioles pueden estar presentes en un intervalo del 0,1 % en peso al 1,0 % en peso, y preferentemente del 0,3 % en peso al 0,7 % en peso, basado en 100 partes de sólidos de poliuretano totales.

Opcionalmente, los ácidos dihidroxicarboxílicos se pueden usar cuando se prepara el prepolímero de poliuretano. Un ácido dihidroxicarboxílico preferido es ácido dimetilolpropiónico. El componente de ácido dihidroxicarboxílico puede estar presente en un intervalo del 0,05 % en peso al 1,0 % en peso, y preferentemente del 0,2 % en peso al 0,5 % en peso, basado en 100 partes de sólidos de poliuretano totales.

La neutralización de los grupos ácido dihidroxicarboxílico se puede realizar con compuestos tales como hidróxidos de metales alcalinos, aminas orgánicas terciarias, amoníaco y mezclas de los mismos. Los agentes neutralizantes preferidos son hidróxido de sodio y trietilamina.

55 Otro polímero de acabado mate se puede usar como un copolímero de estireno-acrílico o derivado del mismo. Se trata de otro "polímero de base acrilato" tal como se describe para los componentes del aglutinante anteriores, pero una realización específica útil es como componente de acabado mate. Estos polímeros, cuando se incluyen o se usan en una composición de recubrimiento sobre la superficie de los sustratos, producen un acabado mate de bajo
60 brillo. Un ejemplo comercial de un copolímero de estireno-acrílico adecuado es Joncryl™ 1680 o Joncryl 1680 mezclado con Joncryl 74.

Los copolímeros de estireno-acrílico normalmente son emulsiones lechosas que se pueden diluir hasta cualquier nivel deseado. Una emulsión de copolímero de estireno-acrílico deseable tiene preferiblemente una viscosidad Brookfield a 25 °C en el intervalo de 100 mPa.s (100 cPs) o 150 mPa.s (150 cPs) o 200 mPa.s (200 cPs) a 300 mPa.s (300 cPs) o 350 mPa.s (350 cPs) o 400 mPa.s (400 cPs) , o puede tener una viscosidad más alta, tal como en un intervalo de 500 mPa.s (500 cPs) o 600 mPa.s (600 cPs) o 800 mPa.s (800 cPs) a 1.000 mPa.s (1.000 cPs) o 2.000 mPa.s (2.000 cPs) o 3.000 mPa.s (3.000 cPs) . La temperatura de transición vítrea, T_g, para los copolímeros de estireno-acrílico está comprendida en el intervalo de 10 °C o 20 °C o 30 °C a 40 °C o 60 °C o 80 °C; y para otra clase de copolímeros de estireno-acrílico útiles, la temperatura de transición vítrea está comprendida en el intervalo de 80 °C o 90 °C a 110 °C o 120 °C o 130 °C.

El contenido de estireno del copolímero puede variar del 10 % en peso del copolímero hasta el 90 % en peso del copolímero, y preferiblemente está en el intervalo del 20 % en peso o 30 % en peso al 60 % en peso o 70 % en peso del copolímero, o para otro tipo de copolímero, el contenido de estireno está comprendido en el intervalo del 50 % en peso o 60 % en peso al 80 % en peso o 90 % en peso.

Preferiblemente, el polímero de uretano o el copolímero de estireno-acrílico está presente en la composición de recubrimiento, en una base del peso en seco, en el intervalo del 5 % en peso o 10 % en peso al 15 % en peso o 20 % en peso o 25 % en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento. De manera más preferida, cuando el polímero de uretano o el copolímero de estireno-acrílico está presente, la carga de partículas está presente en la composición de recubrimiento, en una base del peso en seco, comprendida en el intervalo del 30 % en peso o 35 % en peso o 40 % en peso al 45 % en peso o 50 % en peso o 55 % en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento. Más preferiblemente, el componente de acabado mate es un polímero de uretano presente en estos intervalos deseables.

25 Imprimación

En algunas circunstancias, puede ser ventajoso aplicar una imprimación a una o ambas caras de la película antes de aplicar la composición de recubrimiento. En general, se puede usar e incluir cualquier capa de imprimación comúnmente usada en la técnica en las películas de acuerdo con la presente invención, siempre que la imprimación seleccionada se una adecuadamente a la película polimérica y a la formulación de recubrimiento cuando se exponga a las condiciones de uso previsto, tales como el agua caliente. Las imprimaciones ilustrativas pueden incluir epoxis de base acuosa preparados y aplicados de acuerdo con Steiner, *et al.* en el documento US 4.214.039, y los polímeros catiónicos de funcionalidad amino descritos por McGee en el documento US 6.596.379. Otros ejemplos específicos pueden incluir acrílicos de funcionalidad amino tales como NeoCryl™ XK-90 o uretanos de base acuosa tales como NeoRez R-610, fabricados por DSM NeoResins (Waalwijk, Países Bajos). Preferiblemente, sin embargo, las películas no requieren una capa de imprimación en ambas superficies de la película polimérica. Si se usan, las capas de imprimación deberían ser relativamente delgadas, con niveles de aplicación comprendidos entre 0,05 g/m² y 1,0 g/m² de imprimación seca. Un intervalo más preferido para las imprimaciones puede estar entre 0,1 g/m² y 0,5 g/m².

Algunas imprimaciones adecuadas para su uso en las realizaciones de la invención incluyen un acrílico iminado, una poli(etilenimina), un epoxi o un poliuretano. Cuando la composición de imprimación incluye un agente reticulante, se puede usar cualquier agente reticulante capaz de reticular el ionómero hasta un grado deseado. Los agentes reticulantes especialmente adecuados comprenden una funcionalidad reactiva con carboxilo. De esta manera, en algunas realizaciones, al menos uno del primer y segundo agentes reticulantes comprenden un agente reticulante reactivo con carboxilo. La cantidad de reticulación no es relevante; sin embargo, en algunas realizaciones, del 5 % en peso al 35 % en peso de los grupos ácidos están reticulados.

50 Película recubierta

La composición de recubrimiento descrita anteriormente es útil para el recubrimiento de películas poliméricas. Las películas poliméricas o "películas" a las que se hace referencia en el presente documento incluyen, de manera general, dos caras o superficies opuestas. Una superficie de la película también se denomina, por ejemplo, una cara superior, cara frontal o lado de impresión de la película, y es el lado que es normalmente opuesto al lado de la película que es adyacente al artículo cuando la película se usa como etiqueta, o el lado opuesto de la película que es adyacente a un producto cuando la película se usa como película de envasado. La otra superficie de la película normalmente se puede denominar lado posterior, por ejemplo, un lado que recibe adhesivo, de la película, y normalmente es la cara de la película que es adyacente al artículo, al producto, o la cara de la película que recibe el adhesivo de etiquetado cuando la película se usa para formar una etiqueta.

La expresión "película polimérica" o el término "película", como se usan en el presente documento, se pueden definir en sentido amplio para incluir cualquier material polimérico o termoplástico que comprenda uno o más monómeros como componente del mismo, preferiblemente estructuras de película polimérica orientada. La película polimérica puede ser una película de una o múltiples capas, incluyendo películas de múltiples capas orientadas, coextrudidas y laminadas, y pueden ser preferentemente películas orientadas biaxialmente. La película polimérica también puede comprender otros materiales no termoplásticos o no poliméricos, tales como papel, cartulina, y/o películas metálicas

o no metálicas, y/o pueden estar laminados sobre dichos materiales no termoplásticos, tales como papel, películas metálicas o no metálicas. La película polimérica incluye la parte polimérica y también cualquier componente no termoplástico que constituye la composición estructural de la película. La película polimérica puede incluir cualquier película transparente, mate, con cavidades u opaca. Muchas realizaciones preferidas pueden comprender una

5

La película polimérica preferida es una película de poliolefina y, más preferentemente, una película a base de poliolefina orientada biaxialmente, de una o varias capas, que comprende homopolímeros, copolímeros o terpolímeros de polipropileno, polietileno, y/o polibutileno. También pueden estar presentes otras películas o capas termoplásticas en dichas realizaciones de la película, tales como poliésteres. Sin embargo, en otras realizaciones, la película polimérica puede incluir esencialmente cualquier material termoplástico que forme una película fina que se pueda emplear para el envasado, el etiquetado o la decoración. Otros materiales ilustrativos adecuados pueden incluir nylon, politereftalato de etileno, poli(ácido láctico) y policarbonato. Las películas contempladas también incluyen sustancias coextrudidas de los materiales anteriores, laminados de dos tipos o más de cualquiera de dichos

10

15

20

La película polimérica se puede coextruir con al menos una capa de piel o se puede laminar sobre al menos otra película adicional. Normalmente, cuando la película está coextrudida, el espesor de la capa de piel puede variar del 2 % al 18 % del espesor total de la película. Se incluyen las películas de múltiples capas que tienen tres o más capas, por ejemplo, cinco capas y, a veces, hasta siete capas. Las películas de cinco capas pueden incluir una capa de núcleo, dos capas de piel, y una capa intermedia entre la capa de núcleo y cada capa de piel, como se desvela en los documentos US 5.209.854 y US 5.397.635. Las capas de piel pueden incluir un copolímero (es decir, un polímero que comprenda dos o más monómeros diferentes) de propileno y otra olefina, tal como etileno y/o 1-buteno.

25

30

Otra película ilustrativa preferida es una película de polipropileno de múltiples capas que comprende al menos una de polietileno, polipropileno, copolímero de propileno y etileno, copolímero de etileno y 1-buteno, y terpolímeros de cualquiera de las anteriores, y polímeros modificados con anhídrido maleico. Otra película útil comprende mezclas de polipropileno con una menor proporción de al menos uno de polietileno, copolímeros de etileno y una alfa olefina, copolímeros de propileno y una alfa olefina, terpolímeros de olefinas y polímeros modificados con anhídrido maleico. Las películas a base de polipropileno de múltiples capas opacas blancas cavitadas pueden ser una película útil. Dichas películas se describen en el documento 4.758.462; documento US 4.965.123; y el documento 5.209.884.

35

La película polimérica también se puede tratar y/o metalizar en al menos uno de los lados. Muchas realizaciones preferidas de películas de polímero de polipropileno se pueden tratar por ambos lados para mejorar la adherencia del recubrimiento del lado de impresión y el adhesivo en la superficie receptora de adhesivo. El tratamiento normalmente puede comprender tratamientos de corona, plasma o llama. En algunas realizaciones, el tratamiento puede comprender también aplicar una imprimación a una superficie de la película polimérica para mejorar la adherencia entre la película y el recubrimiento de la cara posterior y/o la capa superficial polimérica. Dichos

40

45

50

Las películas poliméricas pueden estar orientadas uniaxialmente o biaxialmente de forma simultánea o secuencial. Un intervalo típico de orientación estira la película de 4 a 10 veces su tamaño original en la dirección de la máquina y de 7 a 12 veces su tamaño original en la dirección transversal. El espesor de las películas poliméricas orientadas no es relevante, y normalmente varía de 10 μm a 100 μm .

55

La película recubierta es una película que tiene una composición de recubrimiento adherida a la misma, preferentemente como una capa fina uniforme. Como se ha indicado anteriormente, la película recubierta tiene preferiblemente un brillo a 45° (ASTM D2457) inferior a 30 o 25 o 20 o 15. Asimismo, el peso seco de la composición de recubrimiento sobre la película está preferentemente comprendido en el intervalo de 0,50 o 0,80 o 1,0 g/m^2 a 3,0 o 4,0 o 5,0 o 6,0 g/m^2 . Las películas recubiertas de la invención son preferentemente flexibles y se pueden doblar.

60

Preferiblemente, un método para recubrir la película comprende suspender en agua una composición de recubrimiento que comprende, como se ha descrito anteriormente, los diversos componentes, preferiblemente una

65

carga de partículas, una composición aglutinante que comprende polímero acrílico y copolímeros de etileno ácido acrílico; promotores de la adhesión no reticulantes y, opcionalmente, un polímero de uretano, copolímero de estireno-acrílico o un combinación de los mismos; y en la que el(los) agente(s) reticulante(s) está(n) esencialmente ausente(s) de la composición; después, aplicar una capa de la composición de recubrimiento suspendida sobre una película para conseguir la cantidad deseada de recubrimiento seco sobre la película. La película se puede recubrir por cualquier medio deseable conocido en la técnica tal como tambores de fotograbado, pulverización o exponiendo de otra forma la superficie de la película a una emulsión o suspensión acuosa de todos los componentes. La composición de recubrimiento, tras su aplicación a al menos un lado de la película, se adherirá a la película de forma deseable. La composición de recubrimiento se puede aplicar más de una vez para conseguir la cantidad deseada de recubrimiento sobre la película. El lado que se está recubriendo, preferiblemente, se puede tratar previamente mediante tratamiento con corona o con llama, y/o puede tener una imprimación aplicada previamente sobre la misma.

Cada componente se suspende preferiblemente en agua hasta alcanzar el nivel de sólidos deseado para preparar una suspensión o emulsión de cada componente. Los componentes, mientras se agitan o se mezclan de otra forma en un estado bien disperso, se mezclan entre sí por medios convencionales. A continuación, los componentes combinados forman la composición de recubrimiento, que se puede dispersar bien antes de aplicarse a la superficie de la película.

Una vez que la película tiene la composición de recubrimiento húmeda adherida a la misma, se elimina el agua de la capa adherida de la composición de recubrimiento. Esto se puede conseguir mediante cualquier medio adecuado tal como evaporación mediante calentamiento, disminución de la presión, exposición UV o a otra radiación, o cualquier combinación de estos. En cualquier caso, el resultado deseado es formar una película recubierta que tenga un peso seco de composición de recubrimiento comprendido en el intervalo de 0,50 o 0,80 o 1,0 g/m² a 3,0 o 4,0 o 5,0 o 6,0 g/m² y un brillo a 45° (ASTM D2457) inferior a 30 o 25 o 20 o 15. En la realización más preferida, el agua se elimina mediante calentamiento de la película que tiene el recubrimiento suspendido adherido a la misma a una temperatura de 100 °C a 108 °C o 110 °C o 112 °C o 115 °C. También se puede soplar suavemente aire, preferiblemente aire caliente, sobre la película recubierta, tal como en un horno de flotación de aire.

En una realización preferida, la etapa de adherencia comprende adherir una capa de la composición de recubrimiento suspendida sobre una capa de imprimación adherida a la película, comprendiendo la capa de imprimación un compuesto o compuestos anteriormente descritos, lo más preferiblemente un polímero acrílico iminado, una polietilimina, un epoxi, un poliuretano o una mezcla de los mismos.

Las películas recubiertas son especialmente útiles como etiquetas sensibles a la presión para el envasado de alimentos. Por lo tanto, la película recubierta se puede formar en una etiqueta mediante la aplicación de un adhesivo a al menos una parte de la película. Preferiblemente, la etiqueta se puede imprimir encima o se imprime encima mediante una impresora de cinta de transferencia térmica y/o tinta UV.

40 Ejemplos

Todas las composiciones de recubrimiento ilustrativas se fabricaron mezclando y combinando por medios convencionales suspensiones o emulsiones de los ingredientes básicos en medio acuoso listado en la Tabla 1 y más adelante. Tras recubrir las películas, las películas recubiertas se calentaron en un horno a una temperatura de 110 °C hasta que toda el agua se hubo evaporado desde la superficie recubierta de la película. Las películas se enfriaron y, a continuación, se sometió a ensayo su capacidad de impresión.

Se realizaron varios ensayos piloto con dispositivos de recubrimiento para demostrar una muy buena idoneidad de uso de la siguiente forma. En los siguientes ejemplos resumidos en la Tabla 1, lo siguiente se mantuvo constante:

- Película base: película de polipropileno opaca blanca cavitada ExxonMobil 60LH242;
- Imprimación: NeoCry XK90 a 0,12 g/m²;
- La arcilla fue Lithospere 7005CS de KaMin Performances Materials;
- El aglutinante está hecho de una mezcla de XK90 y EAA;
- XK90 es un polímero acrílico iminado de DSM Neoresins;
- El copolímero de etileno ácido acrílico (EAA) Primacor es de Dow con un AA al 20 %;
- El AAEM (aceto-acetoxi-etilmetacrilato) se usó como promotor de la adhesión, de Sigma Aldrich; y
- Neorez R1020 es un látex a base de poliuretano con malas propiedades de coalescencia, de DSM Neoresins.

Las propiedades de la película y la idoneidad de uso se evaluaron de la siguiente forma:

- Brillo reflectante a 45° según la norma ASTM D2457;
- La adhesión de tinta de base disolvente es una tinta comercial de nitrocelulosa/acrílica Pluricel de Flint, Italia;
- La adhesión de tinta UV mediante el ensayo de cinta adhesiva se estudió para prensa UV flexo y prensa UV

de letras. Se aplicaron varias cintas adhesivas tres veces en la misma zona impresa, y se despegaron de la superficie. A continuación, se puntuaron la superficie y la cinta según el porcentaje de tinta remanente sobre la superficie de la película. Las cintas adhesivas usadas en el ensayo fueron las cintas Scapa 3M 600, y 3M 810 (cinta adhesiva mágica);

- Las tintas de base acuosa se analizaron aplicadas sobre una prensa comercial marca ROTO y la adhesión de la tinta se sometió a ensayo con cintas adhesivas 3M 600 and 3M 810;
- Los ensayos de funcionamiento de TTR consistieron en utilizar impresoras de tipo TTR (cinta de transferencia térmica) tanto de cabezal próximo como de cabezal plano. Por ejemplo, Zebra 140 Xi III y IV, Zebra ZM400 (impresoras de cabezal plano), e impresoras Toshiba SX4 y TEC B-SX4T de borde próximo.

Las formulaciones detalladas en la Tabla 1 se analizaron para determinar la adhesión de la tinta UV y el funcionamiento de TTR. El nivel de la composición de recubrimiento de cada película de ejemplo fue de 2 g/m². Las siguientes relaciones de la Tabla 1 se expresan en % de peso seco. El brillo se expresa en unidades de brillo con un ángulo de medición de 45 °. Para la adhesión UV flexo, se registró el % de tinta remanente sobre la película después del ensayo de la cinta adhesiva. La calidad de la impresión se expresa en una escala de 1 a 3, donde 1 es el mejor. Para la TTR (cinta de transferencia térmica), la legibilidad se puede expresar en una escala de 1 a 5, donde 5 es la mejor.

Tabla 1. Composiciones de recubrimiento de los ejemplos 1-5 (% en peso) y resultados del ensayo de impresión

N.º	Arcilla	Polímero acrílico	EAA	AAEM	Polímero de uretano	Brillo a 45 ° grados	Adh. UV flexo	Calidad de impresión	Cabezal plano de TTR	borde cercano de TTR
1	55,1	28,3	13,8	2,8	0	19	97	1	5	5
2	64	20	12,8	3,2	0	11	90	1	5	5
3	61,7	22,6	12,3	3,4	0	13	87	1	5	5
4	68	20,2	9,7	2,2	0	11	100	1	5	5
5	48	24,5	11,9	2,4	13,4	13	100	1	5	5

Como se resumen en las Tablas 2 a 5, los Ejemplos 4 y 5 se analizaron para determinar su capacidad de aceptar impresión TTR y resistir sustancias químicas. La puntuación se realiza mediante una exploración ANSI para cada cinta TTR, incluyendo las puntuaciones de exploración tras manchar y arañar con un equipo AB-301 Colorfast Tester (Sangyo Co.). Una puntuación de "A" es la mejor, y "C" es adecuada. Los resultados de la impresión TTR se obtuvieron para cabezales planos y de borde cercano. El intervalo de configuración para la temperatura de impresión de la impresora Zebra 140Xi III fue de 30, lo que hace referencia a la configuración y no a la temperatura. El intervalo de configuración para la temperatura de impresión de la impresora TEC B-SX4T fue de -10 a +10. Para el Ejemplo 4, no se pudieron obtener resultados de impresión para las cintas TRX-50 ni R510. Para el Ejemplo 5, no se pudieron obtener resultados de impresión para las cintas TRX-50, TR4500 ni M260.

Tabla 2. Resultados del ensayo de impresión del Ejemplo 4

CINTA	TR4085plus	TRX-55	M260	TR4070	R300	R316	TR4500
TIPO DE CINTA	Cera	Cera/resina		Resina			Cera/resina borde cercano
IMPRESORA	Zebra 140 Xi III						TEC B-SX4T
TEMPERATURA DE IMPRESIÓN (°C)	9	10	8	25	22	10	0
VELOCIDAD DE IMPRESIÓN, pulgadas/s [cm/s]	6 [15,24]	6 [15,24]	6 [15,24]	6 [15,24]	6 [15,24]	6 [15,24]	6 [15,24]
DENSIDAD	2,1	1,91	1,8	1,84	1,93	2,04	1,79
*EXPLORACIÓN ANSI ANTES DEL MANCHADO	A	A	B	A	A	A	A
*EXPLORACIÓN ANSI DESPUÉS DEL MANCHADO	C	B	B	B	A	A	B
*EXPLORACIÓN ANSI ANTES DEL ARAÑAZO	A	A	B	A	A	A	A

CINTA	TR4085plus	TRX-55	M260	TR4070	R300	R316	TR4500
*EXPLORACIÓN ANSI DESPUÉS DEL ARAÑAZO	D	C	B	B	B	C	C
EXPLORACIÓN ANSI CÓDIGO DE BARRAS GIRADO	A	A	A	A	A	A	D

Tabla 3. Resultados del ensayo de impresión del Ejemplo 5

CINTA	TR4085plus	TRX-55	TR4	TR4070	R316	R510	R390
TIPO DE CINTA	Cera	Cera/resina	Resina				Resina borde cercano
IMPRESORA	Zebra 140 Xi III					TEC B-SX4T	
TEMPERATURA DE IMPRESIÓN, (°C)	11	11	25	21	10	25	0
VELOCIDAD DE IMPRESIÓN, pulgadas/s [cm/s]	6 [15,24]	6 [15,24]	6 [15,24]	6 [15,24]	6 [15,24]	6 [15,24]	6 [15,24]
DENSIDAD	2,08	1,92	1,86	1,89	2,01	2,31	1,94
*EXPLORACIÓN ANSI ANTES DEL MANCHADO	A	B	B	A	B	A	A
*EXPLORACIÓN ANSI DESPUÉS DEL MANCHADO	C	B	B	B	B	A	B
*EXPLORACIÓN ANSI ANTES DEL ARAÑAZO	A	B	B	A	B	A	A
*EXPLORACIÓN ANSI DESPUÉS DEL ARAÑAZO	C	B	B	B	B	NA	B
EXPLORACIÓN ANSI CÓDIGO DE BARRAS GIRADO	A	A	A	A	B	A	B

Tabla 4. Resistencia química del Ejemplo 4

CINTA	TR4085plus	TRX-55	M260	TR4070	R300	R316	TR4500
TIPO DE CINTA	Cera	Cera/resina	Resina				Cera/resina borde cercano
IMPRESORA	Zebra 140 Xi III					TEC B-SX4T	
Alcohol isopropílico	NA	8/C	NA	10/NS	10/D	10/NS	NA
ACEITE DE MOTOR	NA	100/A	NA	100/A	100/A	100/A	NA
AGUA	75/A	100/A	100/A	100/A	100/A	100/A	100/A
FÓRMULA 409™	60/B	50/A	40/C	50/C	30/C	40/C	30/D
DETERGENTE TIDE™	100/A	100/A	100/A	100/A	100/A	100/A	100/A

5

Tabla 5. Resistencia química del Ejemplo 5

CINTA	TR4085plus	TRX-55	TR4070	R300	R316	R510	R390
TIPO DE CINTA	Cera	Cera/resina	Resina				Resina borde cercano
IMPRESORA	Zebra 140 Xi III					TEC B-SX4T	
Alcohol isopropílico	NA	10/NS	10/NS	9/NS	7/NS	8/C	3/NS
ACEITE DE MOTOR	NA	100/A	100/A	100/A	100/A	100/A	5/NS
AGUA	100/A	100/A	100/A	100/A	70/A	100/A	40/NS

CINTA	TR4085plus	TRX-55	TR4070	R300	R316	R510	R390
FÓRMULA 409™	75/C	60/B	30/C	30/D	40/C	35/D	15/NS
DETERGENTE TIDE™	100/A	100/A	100/A	100/A	100/A	100/A	20/NS

Habiendo descrito las diferentes características de la composición de recubrimiento y de las películas recubiertas con la composición de recubrimiento, se describen en el presente documento las siguientes realizaciones numeradas:

- 5
1. Una composición de recubrimiento que comprende una emulsión acuosa de:
 - carga de partículas;
 - composición aglutinante que comprende polímero acrílico y copolímeros de etileno ácido acrílico;
 - 10 promotor de la adhesión no reticulante; y,
 - opcionalmente, un polímero de uretano, copolímero de estireno-acrílico o una combinación de los mismos;
 - y que incluyen preferiblemente un polímero de uretano o copolímero de estireno-acrílico, o una combinación de los mismos; incluyendo más preferiblemente un polímero de uretano; y
 - 15 en la que el(los) agente(s) reticulante(s) y los disolventes orgánicos están esencialmente ausentes de la composición de recubrimiento.
 2. La composición de recubrimiento de la realización numerada 1, en la que el tamaño medio de partícula de la carga de partículas es inferior a 10 u 8 o 5 o 2 o 1 μm .
 3. La composición de recubrimiento de las realizaciones numeradas 1 y 2, en la que la carga de partículas está presente en la composición de recubrimiento, en una base del peso en seco, comprendida en el intervalo del 30 % en peso o 40 % en peso o 45 % en peso o 50 % en peso al 65 % en peso o 70 % en peso o 75 % en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento.
 4. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las realizaciones numeradas anteriores, en la que el polímero de uretano o el copolímero de estireno-acrílico está presente en la composición de recubrimiento, en una base del peso en seco, en el intervalo del 5 % en peso o 10 % en peso al 15 % en peso o 20 % en peso o 25 % en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento.
 5. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las realizaciones numeradas anteriores, en la que cuando el polímero de uretano o el copolímero de estireno-acrílico está presente, la carga de partículas está presente en la composición de recubrimiento, en una base del peso en seco, comprendida en el intervalo del 30 % en peso o 35 % en peso o 40 % en peso al 45 % en peso o 50 % en peso o 55 % en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento.
 6. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las realizaciones numeradas anteriores, en la que el polímero acrílico está presente en la composición de recubrimiento, en una base del peso en seco, comprendido en el intervalo del 5 % en peso o 10 % en peso o 15 % en peso al 20 % en peso o 25 % en peso o 30 % en peso o 35 % en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento.
 7. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las realizaciones numeradas anteriores, en la que los copolímeros de etileno ácido acrílico incluyen copolímero de etileno ácido acrílico, copolímero de etileno ácido metacrílico, ésteres C_{1-6} de cada uno de ellos, y combinaciones de los mismos; y en la que la composición de recubrimiento comprende, en una base del peso en seco, comprendido en el intervalo del 5 % en peso o 7 % en peso al 15 % en peso o 20 % en peso o 25 % en peso del copolímero de etileno ácido acrílico, copolímero de etileno ácido metacrílico, ésteres C_{1-6} de cada uno de ellos, o combinaciones de los mismos, en función del peso total de la composición de recubrimiento.
 8. La composición de recubrimiento de la realización numerada 7, en la que el componente de copolímero de etileno ácido acrílico es un ionómero que comprende del 65 % en peso al 95 % en peso de unidades derivadas de etileno y del 5 % en peso al 35 % en peso de ácido acrílico o metacrílico, ésteres C_{1-6} de cada uno de ellos, o combinaciones de los mismos, y un ión metálico deseable o amoníaco asociado con los anteriores.
 9. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las realizaciones numeradas anteriores, en la que la composición de recubrimiento comprende, en una base del peso en seco, comprendido en el intervalo del 0,5 % en peso o 1 % en peso o 2 % en peso al 5 % en peso u 8 % en peso o 10 % en peso del promotor de la adhesión no reticulante, en función del peso total de la composición de recubrimiento.
 10. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las realizaciones numeradas anteriores, en la que el promotor de la adhesión se selecciona del grupo que consiste en acrilatos etilénicamente insaturados y ésteres C_{1-6} de los mismos; aceto-acetoxi-etilmetacrilato y ésteres C_{1-6} de los mismos; polímeros injertados con anhídrido maleico; y mezclas de los mismos.
 11. La composición de recubrimiento de una cualquiera de las realizaciones numeradas anteriores, en la que los agentes blanqueantes están ausentes.
 12. Una película que tiene la composición de recubrimiento de una cualquiera de las realizaciones numeradas anteriores adherida sobre la misma, en la que la película recubierta tiene un brillo a 45 ° (ASTM D2457) inferior a 30 o 25 o 20 o 15.
 13. La película de la realización numerada 12, en la que el peso seco de la composición de recubrimiento sobre la película está comprendido en el intervalo de 0,50 o 0,80 o 1,0 g/m^2 a 3,0 o 4,0 o 5,0 o 6,0 g/m^2 .
- 60

14. La película de las realizaciones numeradas 12 y 13, en la que la composición de recubrimiento se dispersa en agua antes de su aplicación, y los disolventes orgánicos están esencialmente ausentes.
15. La película de una cualquiera de las realizaciones numeradas 12-14, en la que la película recubierta también comprende una capa de imprimación entre el recubrimiento y la película.
- 5 16. Una etiqueta que tiene una impresión UV y/o TTR sobre la misma que comprende la película recubierta de una cualquiera de las realizaciones numeradas 12-15.
17. Un método para recubrir una película con la composición de recubrimiento de una cualquiera de las realizaciones numeradas 1-11 que comprende:
- 10 suspender en agua la composición de recubrimiento;
aplicar una capa de la composición de recubrimiento suspendida sobre una película;
eliminar el agua de la capa adherida de composición de recubrimiento; y
formar una película recubierta que tiene un peso seco de composición de recubrimiento comprendido en el intervalo de 0,50 o 0,80 o 1,0 g/m² a 3,0 o 4,0 o 5,0 o 6,0 g/m² and y un brillo a 45 ° (ASTM D2457) inferior a 30 o 25 o 20 o 15.
- 15 18. El método de la realización numerada 17, en el que el agua se elimina mediante calentamiento de la película que tiene el recubrimiento suspendido adherido a la misma a una temperatura de 100 °C a 108 °C o 110 °C o 112 °C o 115 °C.
19. El método de una cualquiera de las realizaciones numeradas 17-18, en el que la película recubierta se forma en una etiqueta mediante la aplicación de un adhesivo a al menos una parte de la película.
- 20 20. El método de una cualquiera de las realizaciones numeradas 17-19, en el que la etiqueta se imprime desde una impresora de cinta de transferencia térmica.

También se describe en el presente documento el uso de la composición de recubrimiento de una cualquiera de las realizaciones numeradas 1-11 en el recubrimiento de una película.

25 También se describe en el presente documento el uso de la composición de recubrimiento de una cualquiera de las realizaciones numeradas 1-11 en una etiqueta sensible a la presión que se puede imprimir mediante UV o TTR.

REIVINDICACIONES

1. Una película que tiene una composición de recubrimiento adherida a la misma, en la que la composición de recubrimiento comprende:
- 5 carga de partículas;
composición aglutinante que comprende polímero acrílico y copolímeros de etileno ácido acrílico, en la que los copolímeros de etileno ácido acrílico incluyen copolímero de etileno ácido acrílico, copolímero de etileno ácido metacrílico, y ésteres C₁₋₆ de cada uno de ellos;
- 10 promotor de la adhesión no reticulante; y,
opcionalmente, un polímero de uretano, copolímero de estireno-acrílico o una combinación de los mismos, en la que el(los) agente(s) reticulante(s) está(n) esencialmente ausente(s) de la composición de recubrimiento, y en la que la película que tiene la composición de recubrimiento tiene un brillo a 45 ° (ASTM D2457) inferior a 30.
- 15 2. La película de la reivindicación 1, en la que el peso seco de la composición de recubrimiento está comprendido en un intervalo de 0,50 g/m² a 6,0 g/m².
3. La película de la reivindicación 1, en la que el tamaño medio de partícula de la carga de partículas es inferior a 10 µm.
- 20 4. La película de la reivindicación 1, en la que la carga de partículas está presente en la composición de recubrimiento, en una base del peso en seco, en un intervalo del 30 % en peso al 75 % en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento.
- 25 5. La película de la reivindicación 1, en la que el polímero de uretano o el copolímero de estireno-acrílico, o la combinación de los mismos, está presente en la composición de recubrimiento, en una base del peso en seco, en un intervalo del 5 % en peso al 25 % en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento.
- 30 6. La película de la reivindicación 1, en la que el polímero acrílico está presente en la composición de recubrimiento, en una base del peso en seco, en un intervalo del 5 % en peso al 35 % en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento.
- 35 7. La película de la reivindicación 1, en la que la composición de recubrimiento comprende, en una base del peso en seco, en un intervalo del 0,5 % en peso al 10 % en peso del promotor de la adhesión no reticulante, en función del peso total de la composición de recubrimiento.
- 40 8. La película de la reivindicación 1, en la que el promotor de la adhesión no reticulante se selecciona de un grupo que consiste en acrilatos etilénicamente insaturados y ésteres C₁₋₆ de los mismos, aceto-acetoxi-etilmetacrilato y derivados de ésteres C₁₋₆ de los mismos, polímeros injertados con anhídrido maleico, y mezclas de los mismos.
- 45 9. La película de la reivindicación 1, en la que la composición de recubrimiento se dispersa en agua antes de su aplicación, y los disolventes orgánicos están esencialmente ausentes.
10. La película de la reivindicación 1, que comprende además una capa de imprimación entre la composición de recubrimiento y la película.
- 50 11. Una etiqueta que tiene impresión, UV o de otra forma, que comprende sobre la misma la película que tiene la composición de recubrimiento de la reivindicación 1.
- 50 12. Un método para recubrir una película que comprende:
- suspender en agua una composición de recubrimiento que comprende una carga de partículas, una composición aglutinante que comprende polímero acrílico y copolímeros de etileno ácido acrílico, en la que los copolímeros de etileno ácido acrílico incluyen copolímero de etileno ácido acrílico, copolímero de etileno ácido metacrílico y ésteres C₁₋₆ de cada uno de ellos, o combinaciones de los mismos;
- 55 promotor de la adhesión no reticulante y, opcionalmente, polímero de uretano, copolímero de estireno-acrílico o una combinación de los mismos, y en la que el(los) agente(s) reticulante(s) está(n) esencialmente ausente(s) de la composición de recubrimiento;
- aplicar una capa de la composición de recubrimiento suspendida sobre una película;
- 60 eliminar el agua de una capa adherida de la composición de recubrimiento; y
formar una película que tiene un peso seco de la composición de recubrimiento comprendido en un intervalo de 0,50 g/m² a 6,0 g/m² y un brillo a 45 ° (ASTM D2457) inferior a 30.
- 65 13. El método de la reivindicación 12, en el que la etapa de aplicación comprende aplicar una capa de la composición de recubrimiento suspendida sobre una capa de imprimación adherida a la película, comprendiendo la capa de imprimación un polímero acrílico iminado, una polietilenimina, un epoxi, un poliuretano o una mezcla de los

mismos.

14. El método de la reivindicación 12, en el que la película se forma en una etiqueta mediante la aplicación de un adhesivo a al menos una parte de la película.

5

15. Uso de la película de cualquiera de las reivindicaciones 1-10 en una aplicación de envasado o de etiquetado.