

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 152**

51 Int. Cl.:

C09J 7/29	(2008.01)
C08K 3/34	(2006.01)
C09D 123/08	(2006.01)
C09D 133/06	(2006.01)
C08J 7/04	(2006.01)
C09J 123/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2010 PCT/US2010/060308**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2011 WO11100029**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2010 E 10801029 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 2534195**

54 Título: **Película polimérica recubierta**

30 Prioridad:

12.02.2010 US 303759 P

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

13.03.2020

73 Titular/es:

**JINDAL FILMS EUROPE VIRTON SPRL (100.0%)
Zoning Industriel de Latour
6761 Virton, BE**

72 Inventor/es:

**GRINGOIRE, BRUNO, RAYMOND-LEON;
DABADIE, THIERRY, JEAN-LUC;
GRISARD, WILLIAM, JEAN-PIERRE MARIE y
HINMAN, DANIEL, L.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 748 152 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Película polimérica recubierta

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS**CAMPO DE LA INVENCION**

- 5 Esta invención se refiere a películas y etiquetas de material compuesto recubiertas por los dos lados y, preferiblemente, a etiquetas sensibles a la presión. La invención se refiere particularmente a películas y etiquetas a base de polímeros recubiertas por los dos lados, que son resistentes al bloqueo, al tiempo que proporcionan una adherencia robusta a los adhesivos y resistencia a la humedad.

ANTECEDENTES

- 10 Muchas películas poliméricas no tratadas o no recubiertas, como las películas hechas de polipropileno isotáctico, pueden no proporcionar una adherencia aceptable de tintas o adhesivos sin tratamiento o recubrimiento especial. Recubrir y tratar películas de polímeros mejora en gran medida su utilidad y funcionalidad. Sin embargo, cuando ambos lados de una película se tratan o recubren para aumentar la energía de la superficie, pueden surgir problemas graves de bloqueo interfacial cuando la película se enrolla o apila. Para ser útil, procesable y funcional, una superficie superior de una película de polímero no debe bloquearse en una superficie posterior.

- 15 En películas de polímero útiles para aplicaciones de etiquetado, es deseable que una película pueda imprimirse adecuadamente en una superficie de la película, mientras que la otra superficie de la película se adhiere adecuadamente con un adhesivo que es útil para unir la película o etiqueta a un contenedor. Las soluciones al problema de bloqueo comúnmente proporcionan la impresión y la aplicación de un adhesivo en la misma superficie. Por lo tanto, solo se requiere que una superficie de la película posea una mayor energía superficial, controlándose o evitándose, así, problemas de bloqueo. Para evitar problemas de bloqueo, las películas preparadas para su uso como cara imprimible de etiquetado, particularmente cara imprimible sensible a la presión, pueden recubrirse en una superficie con un recubrimiento que mejore la capacidad de impresión, la adherencia, la resistencia al desgaste o la resistencia a la pasteurización. El lado opuesto de dicha película de cara imprimible puede no ser tratado.

- 25 Alternativamente, algunas caras imprimibles de etiquetado tienen una superficie superior tratada o recubierta para recibir tintas de impresión, pero no incluyen un tratamiento o recubrimiento en la superficie receptora de adhesivo (por ejemplo, Clear PSA4 fabricado por ExxonMobil Oil Corporation). Una impresora o un convertidor puede, posteriormente, aplicar un tratamiento corona a la superficie receptora de adhesivo inmediatamente antes de aplicar un adhesivo y un revestimiento desprendible en la cara imprimible.

- 30 Las caras imprimibles de etiquetado que proporcionan un grado limitado pero aceptable de bloqueo poseen un recubrimiento del lado de la impresión / lado superior y una superficie receptora de adhesivo / lado posterior tratada, pero no recubierta. El tratamiento de la superficie receptora de adhesivo por llama o descarga corona se puede usar en el lado receptor de adhesivo para hacer que la superficie de plástico no recubierta sea receptiva a los adhesivos. Por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos números 5 380 587 y 5 382 473 de Musclow, *et al.* se describe un embalaje multicapa o películas de existencias de etiquetas con una excelente capacidad de impresión y características de no bloqueo para una superficie de poliolefina tratada, pero no recubierta. Producir tales películas puede ser desafiante y riguroso. El tratamiento debe controlarse cuidadosamente para evitar el bloqueo o la aptitud para problemas de uso. Demasiado tratamiento puede generar problemas de bloqueo. Un tratamiento demasiado corto haría que la película no fuera apta para su uso y se requeriría un nuevo tratamiento del convertidor. La planitud de la película debe estar bien controlada, así como cierta variabilidad puede generar áreas de alta presión propensas a crear bloques.

- 35 En el documento de patente de Estados Unidos 20070244880 se describen películas de polímero recubiertas que comprenden un sustrato polimérico que incluye un primer lado y un segundo lado; un recubrimiento del lado posterior en el segundo lado del sustrato, comprendiendo el recubrimiento del lado posterior un ionómero; partículas de un mineral coloidal, comprendiendo una mayoría en peso de las partículas de mineral coloidal un diámetro medio global no mayor que aproximadamente 0.1 μm (micrómetros) y un recubrimiento del lado frontal en el primer lado del sustrato, en el que el recubrimiento del lado frontal es imprimible.

- 40 Sin embargo, la industria del etiquetado polimérico todavía necesita una película opaca con un sólido anclaje adhesivo y que tenga una resistencia aceptable al bloqueo de un recubrimiento superior imprimible, particularmente en un intervalo más amplio de tiempos de exposición a condiciones de alta temperatura y alta humedad. Además, existe la necesidad de proporcionar una película de este tipo que tenga una huella de carbono baja y un método para hacer dicha película, teniendo también el método una huella de carbono baja.

45 En el documento de patente europea EP 0 878 320 se describe un aceptador de tinta que comprende un sustrato similar a una lámina y una capa aceptadora de tinta dispuesta en al menos una superficie del sustrato, conteniendo la

capa aceptadora de tinta al menos una resina acrílica catiónica y una resina acrílica con propiedades de formación de película. Dicho aceptador de tinta es capaz de fijar rápidamente tinta y obtener una impresión con una excelente resistencia al agua, y se usa adecuadamente para imprimir mediante un sistema de impresión por chorro de tinta.

5 En el documento de patente de Estados Unidos 6 844 034 se describen sustratos de plástico recubiertos, imprimibles. Los sustratos de plástico son preferiblemente sustratos de película, que están recubiertos con una capa de composición de recubrimiento imprimible que comprende: un polímero acrílico aniónico y epoxiacrilato en una cantidad suficiente para mejorar la adhesión de la tinta en dicha composición de recubrimiento. El polímero acrílico aniónico se puede reticular en una extensión suficiente para mejorar la resistencia de dicho recubrimiento al alcohol isopropílico o al agua caliente, usando un agente de reticulación.

10 En el documento de patente de Estados Unidos 5 789 123 se describe una estructura de etiqueta removible que comprende una película termoplástica imprimible con tóner líquido. La película está recubierta con un recubrimiento a base de copolímero de etileno-ácido acrílico capaz de obtener imágenes electrostáticas con tóner líquido. Opcionalmente, el recubrimiento contiene polímero acrílico. En una realización específica, el recubrimiento incluye una proporción mayoritaria de etileno-ácido acrílico y cantidades minoritarias de carga, como talco y sílice. El recubrimiento también puede incluir cera o pigmento tal como dióxido de titanio. En una realización adicional, los grupos carboxilato del copolímero se neutralizan con iones metálicos del grupo Ia, IIa o IIb de la tabla periódica de los elementos, específicamente, iones sodio.

20 En el documento de patente europea EP 0 782 932 se enseña a proporcionar una película de plástico imprimible litográfica recubierta con una formulación de recubrimiento que permite la impresión litográfica sobre películas de plástico. La composición de recubrimiento comprende un aglutinante acrílico, específicamente una mezcla de polímero acrílico y copolímero de etileno-ácido acrílico, al menos una carga particulada, específicamente sílice, carbonato de calcio, arcilla, talco, dióxido de titanio y sus combinaciones, un surfactante y, opcionalmente, un estabilizador ultravioleta. La composición de recubrimiento se aplica a una película de plástico para impresión litográfica.

RESUMEN

25 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una película de polímero de acuerdo con la reivindicación 1 de las reivindicaciones adjuntas.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona una etiqueta de acuerdo con la reivindicación 12 de las reivindicaciones adjuntas.

30 De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona un método para preparar una película de polímero, teniendo el método todos los pasos establecidos en la reivindicación 13 de las reivindicaciones adjuntas.

35 En un aspecto, las realizaciones de la invención proporcionan una película de polímero que comprende: a) un sustrato polimérico que tiene un primer lado y un segundo lado; b) un recubrimiento del lado posterior en el primer lado del sustrato, el recubrimiento del lado posterior formado por al menos un ionómero, una emulsión acrílica y al menos un material inorgánico; comprendiendo dicho material inorgánico una mayoría de partículas que tienen una dimensión media mayor en el intervalo de 0.2 μm a 25.0 μm y que comprende al menos una sílice, arcilla natural o arcilla sintética y c) una capa superficial polimérica en contacto con el segundo lado del sustrato polimérico, en donde la capa superficial polimérica es una capa frontal imprimible, en donde el recubrimiento del lado posterior incluye una capa de imprimación colocada en contacto con el primer lado del sustrato polimérico, en donde la capa frontal imprimible comprende un polímero catiónico que comprende al menos un polímero o copolímero de acrilato catiónico, un segundo agente de reticulación, un catalizador de reticulación, un promotor de adhesión que comprende metacrilato de acetoacetoxietilo y un segundo material inorgánico, en donde el segundo material inorgánico comprende partículas que tienen una dimensión media mayor que varía de 2.0 μm a 5.0 μm .

45 En algunas realizaciones, la invención proporciona una película de polímero que comprende: a) un sustrato polimérico que incluye un primer lado y un segundo lado; b) un recubrimiento del lado posterior formado por al menos: 1) un ionómero que comprende de 65 % en peso a 95 % en peso de unidades derivadas de etileno y de 5 % en peso a 35 % en peso de unidades derivadas de ácido acrílico, basándose el porcentaje en peso en el peso total del ionómero, 2) una emulsión acrílica, 3) un agente de reticulación y 4) al menos un material inorgánico, comprendiendo dicho material inorgánico partículas que tienen una dimensión media mayor que varía de 0.2 μm a 25.0 μm y que comprende al menos una sílice, arcilla natural o arcilla sintética; c) una imprimación colocada entre el primer lado del sustrato polimérico y el recubrimiento del lado posterior y d) una capa frontal imprimible en contacto con el segundo lado del sustrato polimérico, comprendiendo la capa frontal un polímero catiónico que incluye al menos un polímero o copolímero de acrilato catiónico, un agente de reticulación, catalizador de reticulación, un promotor de adhesión que comprende metacrilato de acetoacetoxietilo y un segundo material inorgánico que comprende al menos una arcilla o sílice que comprende partículas que tienen una dimensión media mayor que varía de 2 μm a 5 μm .

55 En otro aspecto, las realizaciones de la invención proporcionan etiquetas que incorporan tales películas.

En otro aspecto, las realizaciones de la invención proporcionan un método para preparar una película, comprendiendo el método: recubrir un lado posterior en un primer lado de un sustrato polimérico para formar un recubrimiento del lado posterior formado por al menos un ionómero, una emulsión acrílica y al menos un material inorgánico, en donde dicho material inorgánico comprende partículas que tienen una dimensión media mayor en un intervalo de 0.2 μm a 25.0 μm y comprende al menos una sílice, arcilla natural o arcilla sintética, en donde el recubrimiento del lado posterior incluye un capa de imprimación colocada en contacto con el primer lado del sustrato polimérico y recubrir una capa frontal imprimible con una composición de capa frontal imprimible que comprende un polímero catiónico que comprende al menos un polímero o copolímero de acrilato catiónico, un agente de reticulación, un catalizador de reticulación, un promotor de adhesión que comprende metacrilato de acetoacetoxietilo y un segundo material inorgánico, en donde el segundo material inorgánico comprende partículas que tienen una dimensión media mayor que varía de 2.0 μm a 5.0 μm , en donde la capa frontal imprimible es una capa superficial polimérica y está en contacto con el segundo lado del sustrato polimérico.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 ilustra una representación esquemática de una película de acuerdo con una realización de la invención.

La figura 2 ilustra una representación esquemática de una estructura de etiqueta de acuerdo con una realización de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En un aspecto, esta invención proporciona una película recubierta por los dos lados o un sustrato polimérico que se puede imprimir y tiene una resistencia mejorada al bloqueo, particularmente en ambientes húmedos y cálidos. Preferiblemente, la película es una película opaca, pero el uso de otros sustratos, tales como películas de polímeros transparentes o mates, capas metálicas o capas de papel está dentro del alcance de la invención. En otro aspecto, la película recubierta es útil como una película de etiqueta, una película de embalaje o una película de soporte gráfico. Más particularmente, en otro aspecto más, las películas de esta invención pueden ser adecuadas para uso como una película de cara imprimible de etiquetado que puede ser adecuada para uso como una etiqueta adhesiva, tal como con etiquetas sensibles a la presión o etiquetas de rodillos de fusión en caliente. Por ejemplo, después de imprimir, aplicar adhesivo y aplicar la cara imprimible de etiquetado a un contenedor u objeto, la etiqueta puede resistir la agitación rigurosa de la superficie y los desafíos ambientales, como la inmersión en un baño de agua, sin afectar negativamente a la impresión, la adherencia o la claridad. Además, los adhesivos, especialmente los adhesivos sensibles a la presión y los adhesivos retirables sensibles a la presión, deben permanecer bien anclados al recubrimiento posterior que recibe el adhesivo en tales condiciones. En realizaciones particulares, cuando se retira o se vuelve a colocar la cara imprimible de etiquetado en un revestimiento u otra superficie desprendible, como un producto o contenedor de producto, la cola o el adhesivo tenderán a permanecer adheridos a la cara imprimible de etiquetado y no a otra superficie. Además, los rollos de cara imprimible de etiquetado de acuerdo con la presente invención pueden exponerse a un amplio intervalo de temperaturas, incluidas temperaturas mayores que 40°C, sin bloqueo inaceptable.

Realizaciones preferidas de esta invención pueden proporcionar una película de cara imprimible de etiquetado opaca con propiedades de rendimiento, estéticas y ópticas mejoradas en comparación con las películas de cara imprimible de etiquetado transparentes de la técnica anterior. Si bien las realizaciones preferidas están diseñadas para los requisitos rigurosos de las etiquetas transparentes, los recubrimientos posteriores de esta invención podrían adaptarse fácilmente para su uso con películas de polímeros transparentes para proporcionar realizaciones no bloqueantes recubiertas por los dos lados de dichas películas. Dicha versatilidad puede facilitar una mejor utilización de materiales y eficiencias de producción durante la conversión y la fabricación reduciendo la cantidad de inventario, limpieza y reemplazo de componentes necesarios entre los cambios de producto.

En un aspecto, la invención proporciona una película de polímero, como se define en la reivindicación 1.

En realizaciones particulares, el recubrimiento posterior de la película de polímero comprende además un primer agente de reticulación.

En otro aspecto, la invención proporciona etiquetas adecuadas para etiquetar un artículo, como se define en la reivindicación 12. En algunas realizaciones, la etiqueta se aplica a un artículo.

En otro aspecto más, la invención proporciona métodos para preparar una película, como se define en la reivindicación 13.

La figura 1 ilustra una estructura 100 de película de acuerdo con una realización de la invención. La estructura 100 de película incluye un sustrato polimérico (es decir, la capa central) 101, una capa 102 superficial polimérica en contacto superficial con un lado del sustrato 101 polimérico y una capa 103 de recubrimiento posterior en contacto superficial con el lado opuesto del sustrato 101 polimérico. La capa 103 de recubrimiento posterior incluye una capa 104 de imprimación.

La figura 2 ilustra una estructura 200 de etiqueta formada a partir de una estructura 100 de película. La estructura 100 de película tiene una capa 201 de tinta, preferiblemente una capa de tinta UV, formada en al menos una porción de una superficie. Una capa 202 adhesiva sensible a la presión en un lado opuesto de la estructura 100 de película adhiere la estructura 100 de película a un revestimiento 203 desprendible, normalmente un revestimiento desprendible siliconado.

Ahora se describen de manera detallada los componentes de las realizaciones de la estructura 100 de película y la estructura 200 de etiqueta.

Sustrato polimérico

Los sustratos poliméricos a los que se hace referencia en la presente memoria generalmente incluyen dos lados o superficies opuestas. Una superficie del sustrato se conoce como, por ejemplo, un lado superior, lado frontal o lado impreso del sustrato, y es el lado que es normalmente opuesto al lado del sustrato que está adyacente al artículo cuando se usa el sustrato como una etiqueta o en un lado opuesto del sustrato que es adyacente a un producto cuando se usa el sustrato como un sustrato de embalaje. La otra superficie del sustrato puede referirse normalmente como el lado posterior, por ejemplo, un lado receptor del adhesivo, del sustrato y es normalmente el lado del sustrato que está adyacente al artículo, al producto o al lado del sustrato que recibe el adhesivo de etiquetado cuando el sustrato se usa para formar una etiqueta.

El término «sustrato polimérico» o «sustrato» como se usa en la presente memoria puede definirse ampliamente para incluir cualquier polímero o material termoplástico que comprenda uno o más monómeros como un componente del mismo, preferiblemente estructuras de película polimérica orientadas. El sustrato polimérico puede ser películas monocapa o multicapa, incluyendo películas multicapa orientadas, coextruídas y laminadas, y preferiblemente pueden ser películas orientadas biaxialmente. El sustrato polimérico también puede comprender otros materiales no termoplásticos o no poliméricos, tales como papel, cartulina o sustratos metálicos o no metálicos o se pueden laminar a tales materiales no termoplásticos, tales como papel, sustratos metálicos o no metálicos. El sustrato polimérico incluye la porción polimérica más cualquier componente no termoplástico que conforma la composición estructural del sustrato. El sustrato polimérico puede incluir cualquier película transparente, mate, cavitada u opaca. Muchas realizaciones preferidas pueden comprender una película opaca o blanca con superficies sustancialmente no mate.

En algunas realizaciones, el sustrato polimérico preferido es una película de poliolefina y, más preferiblemente, una película a base de poliolefina de múltiples capas o monocapa orientada biaxialmente que comprende polipropileno, polietileno y/u homopolímeros, copolímeros o terpolímeros de polibutileno. También pueden estar presentes otros sustratos o capas termoplásticos dentro de tales realizaciones de película, tales como poliésteres. Sin embargo, en otras realizaciones, el sustrato polimérico puede incluir sustancialmente cualquier material termoplástico que forme una película delgada que se pueda emplear para embalar, etiquetar o decorar. Otros materiales adecuados ejemplares pueden incluir nailon, poli(tereftalato de etileno), poli(ácido láctico) y policarbonato. Los sustratos contemplados también incluyen coextruídos de los materiales anteriores, laminados de dos o más cualesquiera de estos materiales o entremezclados de cualquiera de los materiales extruidos como una película de base única. Los homopolímeros y copolímeros de poliolefina de propileno y etileno pueden ser más útiles en muchas aplicaciones de etiquetado. Un sustrato polimérico particularmente preferido que es adecuado como una cara imprimible para etiquetar es una película a base de polipropileno que contiene al menos el 80 % en peso de polipropileno isotáctico en al menos una capa primaria o de núcleo. Los materiales ejemplares disponibles comercialmente incluyen Exxon 4252 y FINA 3371.

El sustrato polimérico puede coextruírse con al menos una capa exterior o puede laminarse a al menos otra película. Normalmente, cuando la película se coextruye, el espesor de una capa exterior puede variar entre aproximadamente el 2 % y aproximadamente el 18 % del espesor total de la película. Se contemplan películas multicapa que tengan tres o más capas, por ejemplo, cinco capas y, a veces, incluso siete capas. Las películas de cinco capas pueden incluir una capa de núcleo, dos capas exteriores y una capa intermedia entre la capa de núcleo y cada capa exterior, como se describe en las patentes de Estados Unidos números 5 209 854 y 5 397 635. Las capas exteriores 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.

Otro sustrato preferido ejemplar es una película de polipropileno multicapa que comprende al menos uno de polietileno, polipropileno, copolímero de propileno y etileno, copolímero de etileno y 1-buteno, terpolímeros de cualquiera de los polímeros anteriores y modificados con anhídrido maleico. Otro sustrato útil comprende polipropileno entremezclado con una proporción minoritaria de al menos uno de polietileno, copolímeros de etileno y una alfaolefina, copolímeros de propileno y una alfaolefina, terpolímeros de olefinas y polímeros modificados con anhídrido maleico. Las películas a base de polipropileno cavitado, multicapa, opacas y blancas también pueden ser un sustrato útil. Tales películas se describen en las patentes de Estados Unidos números 4 758 462, 4 965 123 y 5 209 884.

El sustrato polimérico también puede tratarse o metalizarse en al menos un lado. Muchas realizaciones de película de polímero de polipropileno preferidas pueden tratarse en ambos lados para mejorar la adherencia del recubrimiento del lado de la impresión y el adhesivo a la superficie receptora de adhesivo. El tratamiento puede comprender normalmente tratamiento de corona, plasma o llama. El tratamiento también puede comprender aplicar una

imprimación a una superficie del sustrato polimérico para mejorar la adhesión entre el sustrato y el recubrimiento posterior o la capa superficial polimérica. En la presente invención reivindicada, el revestimiento posterior incluye una capa de imprimación colocada en contacto con el primer lado del sustrato polimérico. Tales tratamientos pueden facilitar la humectación uniforme de los recubrimientos o aumentar la energía de la superficie para mejorar el anclaje del recubrimiento al sustrato. El tratamiento de la superficie generalmente se puede aplicar después de la orientación, «en línea» en el equipo de recubrimiento, aunque las imprimaciones se pueden aplicar normalmente usando un equipo de recubrimiento. Algunas realizaciones pueden poseer capas exteriores que no requieran tratamiento superficial para un recubrimiento, tinta o adherencia adhesiva aceptables, tales como capas que comprenden copolímeros de etileno y/u homopolímeros de polietileno, por ejemplo, polietileno de densidad media o alta. La metalización puede ser por deposición al vacío de aluminio u otros metales. También se puede aplicar un recubrimiento de la cara de impresión y tinta de impresión a la superficie metalizada o tratada.

Los sustratos poliméricos pueden estar orientados uniaxialmente, o simultánea o secuencialmente orientados biaxialmente. Un intervalo típico de orientación estira la película de 4 a 10 veces su dimensión original en la dirección de la máquina y de 7 a 12 veces su dimensión original en la dirección transversal. El espesor de los sustratos poliméricos orientados no es crítico y normalmente varía entre aproximadamente 10 μm y aproximadamente 100 μm .

Recubrimiento posterior

Las películas de acuerdo con la presente invención también incluyen un recubrimiento posterior en un segundo lado, es decir, el lado posterior, del sustrato polimérico. Un recubrimiento posterior generalmente sirve para recibir un recubrimiento adhesivo o para evitar el bloqueo con el recubrimiento o las tintas del lado frontal imprimibles. El recubrimiento posterior comprende al menos un componente de ionómero, una emulsión acrílica y al menos un material inorgánico, en donde dicho material inorgánico comprende partículas que tienen una dimensión media mayor en un intervalo de 0.2 μm (micrómetros) a 25.0 μm y comprende al menos una sílice, arcilla natural o arcilla sintética. El recubrimiento posterior incluye una capa de imprimación colocada en contacto con el primer lado del sustrato polimérico. Opcionalmente y a menudo preferiblemente, el recubrimiento posterior también comprende un agente de reticulación para reticular el ionómero y el componente de emulsión acrílica.

Ionómero

De acuerdo con las recomendaciones de la nomenclatura provisional de la IUPAC, un ionómero es un polímero en el que una proporción pequeña, pero significativa, de las unidades constitucionales tienen grupos iónicos o ionizables o ambos. Algunos ionómeros adecuados son copolímeros que comprenden de aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 98 % en peso, basado en el peso total del ionómero, de uno o más monómeros libres de carbonilo seleccionados del grupo que consiste en estireno, isómeros de metilestireno, isómeros de estireno halogenados, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, butadieno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etileno, propileno e isómeros de butileno y de aproximadamente 50 % en peso a aproximadamente 2 % en peso de uno o más del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico y ácido itacónico.

Algunos ionómeros útiles en las capas y los recubrimientos de la invención incluyen copolímeros que comprenden: de aproximadamente 65 % en peso a aproximadamente 95 % en peso de unidades derivadas de al menos uno de etileno, propileno y butileno; y de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 35 % en peso de unidades derivadas de al menos uno de entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico y ácido itacónico, basado en el peso total del ionómero. Los ionómeros particulares incluyen copolímeros que comprenden de aproximadamente 65 % en peso a aproximadamente 95 % en peso de unidades derivadas de etileno y de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 35 % en peso de unidades derivadas de ácido acrílico, basado en el peso total del ionómero. Michem[®] Prime 4983R, disponible en Michelman Inc., Cincinnati, OH, es un ejemplo de un ionómero adecuado y es una dispersión de polímero que comprende ácido acrílico y etileno en amoníaco acuoso. En algunas realizaciones preferidas, el ionómero comprende de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, más preferiblemente de 10 % en peso a 20 % en peso del peso del recubrimiento posterior, basado en el peso total del recubrimiento posterior de la película.

Se puede usar cualquier cantidad adecuada de ionómero. En una realización particular, el recubrimiento posterior comprende de aproximadamente 2 % en peso a 60 % en peso, particularmente, de 5 % en peso a 60 % en peso, más particularmente de aproximadamente 10 % en peso a 50 % en peso, ionómero, basado en el peso total del recubrimiento posterior.

Emulsión acrílica

La emulsión acrílica comprende normalmente polímeros a base de ácido carboxílico insaturado o a base de éster. En realizaciones particulares, la composición del recubrimiento posterior es de 20 % en peso a 80 % en peso, particularmente de 25 % en peso a 65 % en peso, más particularmente de 30 % en peso a 50 % en peso de la emulsión acrílica.

Los grupos ácido carboxílico pueden participar en las reacciones de reticulación. Una emulsión acrílica preferida es

Neocryl XK90 vendida por DSM Neoresins, Waalwijk (Países Bajos). Esta es una emulsión acrílica iminada con un TG a 3°C y que muestra una compatibilidad notable con otros componentes de recubrimiento posterior.

Agente de reticulación

5 En la invención reivindicada, la capa frontal imprimible comprende un agente de reticulación. En algunas realizaciones preferidas, más de una capa de la película, particularmente recubrimientos posteriores, por ejemplo, recubrimientos posteriores que reciben adhesivo, pueden incluir al menos un agente de reticulación, preferiblemente un agente de reticulación reactivo de carboxilo. Los agentes de reticulación reactivos de carboxilo ejemplares pueden incluir compuestos metálicos de coordinación, derivados de aziridina, aminometilol, aminometilol alquilado, isocianato, isocianato bloqueado, resina epoxídica, melamina-formaldehído, oxazolina y silano. El agente de reticulación se puede proporcionar a un nivel que sea suficiente para reticular entre aproximadamente el 5 % y el 35 % de los grupos ácidos presentes. Un intervalo más preferido puede ser la reticulación de aproximadamente 10 % a aproximadamente 30 % de los grupos ácidos. Un intervalo aún más preferido para el agente de reticulación sería una cantidad suficiente para reticular entre aproximadamente el 15 % y aproximadamente el 25 % de los grupos ácidos. Agentes de reticulación reactivos de carboxilo preferidos pueden incluir carbonato de amonio y zirconio (5800M AZCote® fabricado por Hopton Technologies, Inc., Rome GA) y aziridina polifuncional (CX100™ fabricado por DSM NeoResins, Waalwijk, Países Bajos). En otras realizaciones más, la emulsión de ionómero o acrílico usada en el recubrimiento posterior puede ser autorreticulable.

Material inorgánico

20 En la presente invención, el material inorgánico en el recubrimiento posterior comprende partículas que tienen una dimensión media mayor en un intervalo de 0.2 µm a 25.0 µm y comprende al menos una sílice, arcilla natural o arcilla sintética. El segundo material inorgánico en la capa frontal imprimible comprende partículas que tienen una dimensión media mayor que varía de 2.0 µm a 5.0 µm.

25 El material inorgánico comprende preferiblemente una dispersión de arcillas que tiene una dimensión media mayor que tiene de 0.2 µm a 25.0 µm, en particular de 1.0 µm a 10.0 µm o 0.2 µm (200 nm) y 1.0 µm (1000 nm) (por ejemplo, arcillas de caolinita como Lithospense® 7015 HS y 7005 CS de Huber Engineering Minerals).

30 Otros materiales inorgánicos pueden comprender una dispersión de partículas de al menos uno de sílice (grados Syloid W500 y W900 de Grace Davison; dichos grados están diseñados especialmente para recubrimientos a base de agua), alúmina, dióxido de titanio, carbonato de calcio, fluorosilicato de sodio y magnesio, hectorita de sodio sintética, bentonita blanca, montmorillonita, polifosfato alcalino, talco, sales de silicato alcalino, vidrio soluble (sales de potasio, litio o sodio, como el silicato de sodio), sílice modificada superficialmente, alúmina modificada superficialmente, dióxido de titanio modificado superficialmente, carbonato de calcio modificado superficialmente, talco modificado superficialmente y combinaciones de los mismos. Los polifosfatos alcalinos adecuados ejemplares pueden incluir al menos uno de pirofosfato de tetrasodio, hexametafosfato de sodio, tripolifosfato de sodio, pirofosfato de ácido disódico, tetrapolifosfato de hexasodio y polifosfato de tetrapotasio, incluidas combinaciones de los mismos.

35 El material inorgánico está presente normalmente en una cantidad de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 70 % en peso, particularmente de aproximadamente 30 % en peso a aproximadamente 60 % en peso (por ejemplo, de 35 % en peso a 50 % en peso), donde el material inorgánico es una arcilla, particularmente de aproximadamente 10 % en peso a 30 % en peso cuando el material inorgánico es una sílice.

Componentes opcionales del recubrimiento posterior

40 Los recubrimientos posteriores que reciben adhesivo, descritos en la presente memoria también pueden incluir uno o más componentes adicionales, tales como adyuvantes que facilitan el proceso de recubrimiento, dispersiones de cera no iónicas, dispersiones de cera aniónicas, aditivos de deslizamiento no iónicos. El uso de tales aditivos, algunos de los cuales se explican más en adelante, pueden ser conocidos por los expertos en la técnica.

45 Los adyuvantes que facilitan el procedimiento de recubrimiento incluyen materiales que pueden ayudar al procedimiento de recubrimiento, como los antiespumantes, agentes humectantes y lubricantes. Además, la aplicación a alta velocidad de algunas formulaciones de recubrimiento, a veces, puede generar espuma. Un antiespumante como Cognis Foamaster 223 basado en aceite mineral, normalmente a una concentración de aproximadamente 50 ppm a 100 ppm, es deseable para controlar la formación de espuma.

50 Las emulsiones de cera no iónicas o aniónicas también pueden mejorar la resistencia al bloqueo o disminuir el coeficiente de fricción. Por ejemplo, una emulsión de Michem® Lube 215, producido por Michelman, Inc., puede ser compatible con la formulación posterior de esta invención, si es necesario. Típicamente, sin embargo, tales materiales son innecesarios.

De acuerdo con algunas realizaciones preferidas, se puede preparar una etiqueta funcional a partir de la película recubierta por los dos lados de acuerdo con esta invención (una cara imprimible de etiquetado), aplicando un adhesivo

al lado que recibe el adhesivo, recubierto, de la película. La cara imprimible de etiquetado de acuerdo con esta invención puede recubrirse con un adhesivo sensible a la presión o puede transferirse un adhesivo sensible a la presión a la superficie receptora de adhesivo recubierta de un revestimiento desprendible, combinado. Alternativamente, una película o lámina desprendible que consiste en un agente de desprendimiento puede cubrir dicha capa adhesiva sensible a la presión cuando la capa adhesiva se aplica a la cara imprimible de etiquetado.

Capa de superficie polimérica

La capa superficial polimérica es una capa imprimible que también puede referirse como capa frontal. Por lo tanto, la capa de superficie polimérica es una capa del lado frontal imprimible. La capa no necesita realmente ser impresa. En tales realizaciones, el sustrato polimérico debería tener una capa o un recubrimiento que tenga suficiente energía superficial que, si se desea imprimir, debería proporcionar una adherencia y apariencia aceptables para una tinta de impresión. Para fines de referencia, la superficie del lado frontal del sustrato polimérico puede referirse en la presente memoria como «lado de impresión» o «capa de impresión», aunque ese lado no esté realmente impreso. Un recubrimiento o una capa «imprimible» puede definirse como cualquier recubrimiento o capa para los que se podría usar un método de impresión para aplicar tinta de impresión sobre dicho recubrimiento, después de que el recubrimiento se haya secado o curado, como mediante serigrafía, impresión tipográfica, *offset*, flexográfica, rotograbado, láser o chorro de tinta. Las tintas de impresión pueden incluir tintas de uno y dos componentes, tintas curadas por oxidación y tintas curadas por radiación, tintas disueltas a base de solventes o acuosas, tintas dispersas a base de solventes o acuosas y sistemas de tinta al 100 %. Dicha superficie puede considerarse imprimible si pasa pruebas relacionadas con cada una de (i) adhesión de tinta y (ii) calidad de entintado.

La presente invención usa una capa imprimible del lado frontal, en donde la capa imprimible del lado frontal comprende un polímero catiónico que comprende al menos un polímero o copolímero de acrilato catiónico, un segundo agente de reticulación, un catalizador de reticulación, un promotor de adhesión que comprende metacrilato de acetoacetoxietilo y un segundo material inorgánico, en donde el segundo material inorgánico comprende partículas con una dimensión media mayor que varía de 2.0 μm a 5.0 μm .

Con respecto a la prueba de adhesión de tinta, el lado de impresión puede considerarse imprimible si se aplican tres tirones repetidos de cinta de prueba al lado frontal recubierto del sustrato polimérico (Scotch® 810 hecho por 3M, St. Paul, MN o el equivalente) no elimina más del 50 % de la tinta o el metal, después de que la tinta o el metal se hayan secado, curado o acondicionado completamente para el uso previsto.

Los recubrimientos imprimibles preferidos para el primer lado del sustrato polimérico proporcionan un excelente anclaje para las tintas, incluidas las tintas curables por radiación, tales como las tintas curadas por radiación ultravioleta («UV»), y muchos otros tipos de tintas, como se explica a continuación. Para proporcionar una superficie de impresión duradera, resistente al rayado o al desgaste en la película, muchas realizaciones preferidas están recubiertas con un recubrimiento que ofrece tales propiedades, como recubrimientos reticulados o curados. Las realizaciones de recubrimiento preferidas también pueden resistir el ataque del alcohol isopropílico (IPA) y el agua caliente. McGee describe ejemplos de dichos recubrimientos en la patente de Estados Unidos número 6 893 722, Touhsaent en la patente de Estados Unidos número 6 844 034, y Servante en la solicitud de patente de Estados Unidos número 2005/0112334. En muchas realizaciones preferidas de etiquetas sensibles a la presión, los recubrimientos descritos por McGee en la patente de Estados Unidos número 6 893 722 pueden ser especialmente preferidos, ya que pueden proporcionar un lado frontal duradero, pasteurizable, imprimible, para la película de polímero de la invención. Otros recubrimientos adecuados del lado frontal pueden incluir recubrimientos a base de acrílico y otros recubrimientos imprimibles a base de agua o solvente que son sustancialmente transparentes cuando están secos. Los recubrimientos del lado frontal pueden aplicarse por cualquier medio conocido en la técnica, como el grabado directo, el grabado inverso-directo, el *offset*, la pulverización o la inmersión.

Imprimación

En la invención reivindicada, el recubrimiento posterior incluye una capa de imprimación colocada en contacto con el primer lado del sustrato polimérico. En algunas circunstancias, puede ser ventajoso aplicar una imprimación a ambos lados del sustrato antes de aplicar la capa superficial polimérica o el recubrimiento posterior. Por lo tanto, si bien la imprimación se puede aplicar en una etapa separada que el recubrimiento posterior o la capa superficial polimérica, una imprimación debe considerarse parte de la capa posterior respectiva o capa superficial polimérica. En general, cualquier capa de imprimación comúnmente usada en la técnica, podría usarse e incluirse en películas de acuerdo con esta invención, siempre que la imprimación elegida se adhiera adecuadamente al sustrato polimérico y la formulación de recubrimiento cuando se exponga a las condiciones de uso previstas, como agua caliente. Las imprimaciones ejemplares pueden incluir resinas epoxídicas a base de agua preparadas y aplicadas de acuerdo con Steiner, *et al.* en la patente de Estados Unidos número 4 214 039 y polímeros con función amino catiónicos descritos por McGee en la patente de Estados Unidos número 6 596 379. Otros ejemplos específicos pueden incluir acrílicos con función amino tales como NeoCryl™ XK-90 o uretanos a base de agua como NeoRez R-610, fabricados por DSM NeoResins (Waalwijk, Países Bajos). Las capas de imprimación deben ser relativamente delgadas, con niveles de aplicación que proporcionen entre aproximadamente 0.05 g/m² y 1.0 g/m² de imprimación seca. Un intervalo más preferido para las imprimaciones puede ser entre 0.1 g/m² y 0.5 g/m².

Algunas imprimaciones adecuadas para su uso en realizaciones de la invención incluyen un acrílico iminado, una poli(etilenimina), una resina epoxídica o un poliuretano. Cuando la composición de imprimación incluye un agente de reticulación, puede usarse cualquier reticulación capaz de reticular el ionómero a un grado deseable. Los agentes de reticulación particularmente adecuados comprenden una funcionalidad reactiva con carboxilo. Por lo tanto, en algunas realizaciones, al menos uno de los agentes de reticulación primero y segundo comprende un agente de reticulación reactivo con carboxilo, la cantidad de reticulación no es crítica; sin embargo, en algunas realizaciones, de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 35 % en peso de los grupos ácidos están reticulados.

En realizaciones particulares, las películas según la invención comprenden: a) un sustrato polimérico que incluye un primer lado y un segundo lado; b) un recubrimiento posterior formado por al menos 1) un ionómero que comprende de aproximadamente 65 % en peso a aproximadamente 95 % en peso de unidades derivadas de etileno y de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 35 % en peso de unidades de polímeros derivadas de ácido acrílico, 2) una emulsión acrílica, 3) un agente de reticulación y 4) al menos un material inorgánico, en donde dicho material inorgánico comprende partículas que tienen una dimensión media mayor que varía de 0.2 μm a 25.0 μm y comprende al menos una sílice, arcilla natural o arcilla sintética; c) una imprimación colocada entre el primer lado del sustrato polimérico y el recubrimiento posterior y d) una capa frontal imprimible en contacto con el segundo lado del sustrato polimérico, comprendiendo la capa frontal un polímero catiónico que incluye al menos un polímero o copolímero de acrilato catiónico, un agente de reticulación, catalizador de reticulación, un promotor de adhesión que comprende metacrilato de acetoacetoxietilo y un segundo material inorgánico que comprende al menos una sílice, arcilla natural o arcilla sintética que comprende partículas que tienen una dimensión media mayor que varía de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 5 μm .

MÉTODOS DE PRUEBA PARA EJEMPLOS

Prueba de bloqueo de una hora

Esta prueba implica hacer coincidir varias combinaciones de superficies recubiertas imprimibles (p. ej., lados superiores o frontales) con superficies recubiertas que reciben adhesivo (p. ej., lados posteriores). Se colocan muestras de prueba de seis pulgadas de largo por dos pulgadas de ancho (150 mm por 100 mm) entre un par de placas de metal con cara de cromo de 2 pulgadas por 4 pulgadas (50 mm por 100 mm) que miden 0.25 pulgadas (~6 mm) de espesor. Las porciones de muestra que se extienden más allá de las placas proporcionan espacio para la identificación de la muestra. Cada muestra (que comprende dos trozos de película con una superficie imprimible o superior orientada hacia una superficie que recibe adhesivo o posterior) tiene una lámina de aluminio recocido (0.001 pulgada/0.025 mm de espesor) por encima y por debajo. La lámina evita que los pares de muestras de prueba se peguen entre sí. Si las superficies exteriores de un par de prueba tienen un recubrimiento o recubrimientos que comprenden ionómero, como es el caso de la capa receptora de adhesivo de acuerdo con esta invención, se coloca un trozo de película de polímero de 70 SPW (fabricada por ExxonMobil Films) entre el par de prueba y la lámina (superficie tratada hacia la lámina) para evitar que el ionómero bloquee la lámina. Entre las placas metálicas se puede colocar una pila que contenga hasta 48 pares de muestras de prueba (intercaladas con papel de aluminio y 70 SPW).

Las placas que contienen la pila de muestras de prueba se colocan en un Carver Press, Modelo C (Carver, Inc., Wabash, IN) equipado con platos de temperatura controlada. Las pruebas se realizan corrientemente a una temperatura cálida de 60°C o 52°C. Cuando las placas se han centrado en los platos de la prensa, se aplica una fuerza para producir 27 kN \pm 0.9 kN (6000 lb \pm 200 lb de fuerza) entre los platos. Dado que la superficie de las muestras es 8 pulg.² (~52 cm²), la presión efectiva sobre las muestras es de aproximadamente 750 psi \pm 25 psi (521 kg/cm² \pm 1.76 kg/cm²). Esta presión se mantiene constante durante una hora. Después del tiempo prescrito, se libera la presión y se retiran las muestras calientes (usando el equipo de protección adecuado) y se separan despegando cuidadosamente la lámina de cada par de prueba. La película de deslizamiento (por ejemplo, 70 SPW), si se usa, no se retira del par de prueba. Las muestras normalmente se enfrían rápidamente después de la separación de la lámina.

Cada par de prueba se puede montar en las mordazas de un medidor de tracción Sintech (fabricado por Instron, Norwood, MA), que se configura para una velocidad de cruceta de 13 centímetros (5 pulgadas) por minuto para despegar las capas adyacentes de cada conjunto de muestras y determinar los efectos de bloqueo, en su caso. Durante el despegue, el operador debe sostener la muestra a aproximadamente 90° en la dirección del despegue. Para cada prueba, la cruceta se desplaza 50.8 mm (2 pulgadas), pero para evitar efectos de borde, el software solo basa sus cálculos en datos recopilados para distancias de separación entre 0.25 pulgadas (6.3 mm) y 1.9 pulgadas (48.3 mm) desde el borde de ataque.

Evaluación del adhesivo sensible a la presión

Las interacciones entre el recubrimiento posterior y los diferentes tipos de adhesivos sensibles a la presión pueden ser evaluadas por el laboratorio interno de ExxonMobil o por partes independientes, como BASF, en Ludwigshaffen (Alemania) y MacTac, en Soignies (Bélgica). Las muestras pueden probarse con mezclas patentadas de adhesivo reposicionable (marcado en el estante), solvente permanente y adhesivo a base de agua, adhesivo removible y adhesivo termofusible.

El método de prueba implica aplicar un adhesivo a un revestimiento desprendible, seguido de un recubrimiento por transferencia del adhesivo de prueba a la superficie recubierta, que recibe el adhesivo, del sustrato polimérico de muestra que se va a evaluar. El peso del recubrimiento adhesivo es normalmente de aproximadamente $20 \text{ g/m}^2 \pm 1 \text{ g/m}^2$. Después de despegar el revestimiento desprendible, la muestra recubierta con adhesivo se une entonces a una superficie de prueba (por ejemplo, acero inoxidable, aluminio o vidrio). Después del acondicionamiento, se registra la fuerza de despegue requerida para retirar la etiqueta de la muestra de la superficie de prueba y se anota el modo de fallo. Por lo general, es conveniente que el adhesivo permanezca con la cara imprimible después de retirarlo. Por lo general, también es conveniente que el adhesivo se separe de la superficie de prueba sin «patas». Legging describe la tendencia de un adhesivo a formar filamentos o hilos elásticos cuando el adhesivo se separa de otra superficie.

10 Ejemplos

Ejemplo comparativo 1. Se usa una película de polipropileno orientada cavitada blanca opaca (disponible como grado 60LH247 de ExxonMobil Chemical Films Europe) que tiene capas exteriores formadas de resina de terpolímero EPB (disponible como Adsyll 5C39 F de Basell) con aproximadamente el 3.25 % de C2 y 6 % de C4 como sustrato polimérico. Se aplica un recubrimiento posterior que comprende un 72 % en peso de arcilla caolinítica Lithospere® 7005 CS (disponible de Huber Engineering Minerals) y 28 % en peso de copolímero acrílico catiónico R1117XL (disponible de OSP, Owensboro Kentucky) en un lado del sustrato polimérico en un peso de recubrimiento de 1.4 g/m^2 a 1.6 g/m^2 . No se usa capa de imprimación. Se aplica una capa del lado frontal imprimible al segundo lado del sustrato polimérico con un peso de recubrimiento de 0.15 g/m^2 . La capa frontal comprende sobre una base en seco un 84 % en peso de copolímero acrílico catiónico (R1117XL de OSP, Owensboro Kentucky), un 0.8 % en peso de catalizador de reticulación (disponible como Imicure EMI-24 de productos de Air), un 0.4 % en peso de acético glacial ácido, un 6.7 % en peso de agente de reticulación Denacol EX-821 de Nagase Japón, un 1 % en peso de cera catiónica de polietileno (ME09730 de Michelman), un 2.5 % de surfactante (disponible como Tergitol 15S 9 de Dow Chemical), un 0.2 % de partículas de silicona reticuladas (Tospearl T120 de Toshiba Japón), un 0.1 % de partículas de PMMA (disponible como Epostar MA-1004 de Nagase Japón) y un 4.3 % de metacrilato de acetoacetoximetilo «AAEM» como promotor de adhesión (disponible de Sigma Aldrich).

Ejemplo 1. La película de polipropileno orientada, cavitada, opaca y blanca, de grado 60LH247 se usa como sustrato polimérico. Se aplica una imprimación en forma de NeoCryl™ XK-90 a un peso de recubrimiento de $0.10 (\pm 0.05) \text{ g/m}^2$ en el lado del sustrato destinado a recibir el recubrimiento posterior. Un recubrimiento posterior aplicado sobre la imprimación entre 1.4 g/m^2 y 1.6 g/m^2 que comprende un 55 % en peso de arcillas de caolinita 7005 CS, un 34 % en peso de NeoCryl™ XK-90 y un 11 % en peso de un ácido etilenacrílico como Michem® Prime 4990R, disponible de Michelman Inc., Cincinnati, OH (el porcentaje en peso se basa en las cantidades de los componentes de recubrimiento posterior). La capa de superficie polimérica imprimible aplicada al lado opuesto del sustrato es la misma que la del ejemplo comparativo 1.

Se aplica una tinta UV a la cara de impresión usando equipos de impresión IGT de acuerdo con las pautas de la industria. El curado se lleva a cabo exponiendo la tinta a una lámpara UV. La impresión en forma de bobina se realiza mediante el convertidor Reynders en Libramont, Bélgica. La adherencia de la tinta de la cara de impresión se evalúa en una película envejecida en forma de bobina durante 1 semana a 50° C / 50 % de humedad relativa para examinar la ausencia de contaminación cruzada con el recubrimiento posterior.

La adherencia de la tinta se prueba con una cinta Scotch Magic 810 3M que se puede fijar contra la tinta UV durante 10 minutos antes de retirarla. La adhesión de la tinta se informa en términos del porcentaje de tinta (en términos de cobertura de la superficie impresa) restante después de retirar la cinta.

Ejemplos 2-6: La película del ejemplo 1 se reprodujo sustancialmente con las cantidades relativas de los componentes como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Ejemplos de composiciones de película

Ejemplo	Recubrimiento posterior				Bloqueo (frente a cara impresa) (g/25 mm)	Resistencia a la humedad*	Adhesión de la tinta al lado posterior	Adherencia de la tinta para imprimir la cara (después del envejecimiento)
	Material inorgánico (% en peso)	Emulsión acrílica (% en peso)	Ionómero EAA (% en peso)	Catalizador de reticulación (AZCote® 5800M (% en peso))				
1	7005 CS (55.0)	43.0	11.0	0	51 %	100 %	61 %	100 %
2	7005 CS (52.5)	32.5	10.5	4.5	30 %	100 %	39 %	100 %
3	7005 CS (48.0)	34.5	13.5	4.0	31 %	100 %	100 %	100 %
4	SiO ₂ W500 + W900 (14.0/14.0)	34.0	34.0	4.0	33 %	100 %	29 %	100 %
5	SiO ₂ W500 + W900 (9.0/9.0)	32.5	46.5	3.0	38 %	100 %	8 %	100 %
6	SiO ₂ W500 + W900 (9.0/9.0)	46.5	32.5	3.0	29 %	100 %	1 %	100 %

*La resistencia a la humedad se verifica imprimiendo el lado posterior con una tinta a base de solvente de nitrocelulosa y frotando la muestra entintada 10 veces con agua del grifo. El porcentaje de resistencia a la humedad se determina a partir de la inspección visual de la tinta después del frotamiento.

5 Las pruebas de pegajosidad en bucle contra acero inoxidable (expresado en g/25 mm) se realizan usando tres adhesivos diferentes: un adhesivo retirable a base de agua (WB retirable) (Acronal 245 A de BASF), un adhesivo permanente a base de agua (WB permanente) (Acronal 225 A de BASF) y permanente a base de solvente (SB permanente) (Duro tack 180-185A de National). Los resultados se muestran a continuación en la tabla 2. Para todos los ejemplos con WB retirable y WB permanente, se observa un fallo del adhesivo. Para SB se observan sacudidas/compresiones permanentes.

Tabla 2. Comportamiento de la pegajosidad en bucle

Número	WB retirable		WB permanente		SB permanente	
	24 h	6 días/60°C	24 h	6 días/60°C	24 h	6 días/60°C
CE1	580	450	980	975	1450	1600
Ej. 3	600	450	1000	1050	1100	1380
Ej. 6	380	-	1000	-	1450	-

10 Las pruebas de despegue separadas en acero inoxidable sobre muestras laminadas con adhesivos a base de agua Acronal 245A y 225A se presentan en la tabla 3 (expresado en g/25 mm).

Tabla 3. Pruebas de despegue en acero inoxidable

Número	WB retirable		WB permanente	
	24 h	6 días/60°C	24 h	6 días/60°C
CE1	600	800	1500	1550
Ej. 3	600	1100	1350	1750
Ej. 6	580	1150	1550	1750

15 Las pruebas de pegajosidad en bucle en vidrio (expresada en N/25 mm) que comparan los adhesivos a base de agua y a base de solventes con un adhesivo a base de solvente para usos farmacéuticos (denominación «SB Pharma»), patentado y estándar en la industria, fueron realizadas por Mactac Soignies Bélgica, están indicadas en la tabla 4.

Tabla 4. Pruebas de pegajosidad en bucle en vidrio

Número	WB retirable	WB permanente	SB permanente	SB «Pharma»	Fusión en caliente permanente
CE1	14.4	10.5	5.5	15.3	22.1
Ej. 3	12.8	12.5	4.8	16.9	23.0
Ej. 6	14.2	12.9	3.9	22.2	19.5

Tabla 5. Pruebas de despegue 180° - 20 min - 300 mm/min - contra vidrio

Número	WB retirable	WB permanente	SB permanente	SB «Pharma»	Fusión en caliente permanente

CE1	10.8	9.2	2.3	11.1	16.0
Ej. 3	11.8	9.3	4.1	9.3	17.1
Ej. 6	11.4	9.2	5.5	9.9	16.1

Tabla 6. Pruebas de despegue 180° - 24 h - 300 mm/min contra vidrio (expresado en N/25 mm)

Número	WB retirable	WB permanente	SB permanente	SB «Pharma»	Fusión caliente permanente en
CE1	13.9	10.3	2.6	9.8	16.2
Ej. 3	13.0	11.1	6.9	10.0	17.0
Ej. 6	12.7	11.1	6.6	11.5	16.5

Tabla 7. Pruebas de despegue a 90° - 20 min - 300 mm/min contra vidrio (expresado en N/25 mm)

Número	WB retirable	WB permanente	SB permanente	SB «Pharma»	Fusión caliente permanente en
CE1	-	-	2.1	9.9	8.6
Ej. 3	7.2	11.1	3.8	11.1	15.3
Ej. 6	8.7	10.9	4.1	11.8	12.4

5

Tabla 8. Pruebas de despegue a 90°C - 24 h - 300 mm/min contra vidrio (expresado en N/25 mm)

Número	WB retirable	WB permanente	SB permanente	SB «Pharma»	Fusión caliente permanente en
CE1	-	-	2.3	11.6	11.7 (TA) *
Ej. 3	10.5	13.0	5.1	12.2	17.1
Ej. 6	12.1	13.6	5.3	12.9	13.5

(TA) * indica la transferencia de adhesivo al sustrato.

Realizaciones particulares

1. Las realizaciones particulares incluyen una película de polímero que comprende:

10

a) un sustrato polimérico que tiene un primer lado y un segundo lado;

b) un recubrimiento posterior en el primer lado del sustrato, el recubrimiento posterior formado a partir de al menos un ionómero, una emulsión acrílica y al menos un primer material inorgánico, comprendiendo dicho material inorgánico una mayoría de partículas con una dimensión media mayor en el intervalo de 0.2 µm a 25.0 µm, y comprendiendo al menos una sílice, arcilla natural o arcilla sintética; y

15

- 5 c) una capa superficial polimérica en contacto con el segundo lado del sustrato polimérico, en donde la capa superficial polimérica es una capa frontal imprimible, en donde el recubrimiento posterior incluye una capa de imprimación colocada en contacto con el primer lado del sustrato polimérico, en donde la capa frontal imprimible comprende un polímero catiónico que comprende al menos un polímero o copolímero de acrilato catiónico, un segundo agente de reticulación, un catalizador de reticulación, un promotor de adhesión que comprende metacrilato de acetoacetoxietilo y un segundo material inorgánico, en donde el segundo material inorgánico comprende partículas que tienen una dimensión media mayor que varía de 2.0 μm a 5.0 μm .
- 10 2. En una realización, la película del párrafo 1 incluye un recubrimiento posterior que comprende además un primer agente de reticulación.
- 15 3. Las películas de acuerdo con la invención incluyen las películas de los párrafos 1 a 2, en donde el ionómero incluye un copolímero que comprende: de aproximadamente un 65 % en peso a aproximadamente 95 % en peso de unidades poliméricas derivadas de al menos uno de etileno, propileno y butileno; y de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente 35 % en peso de unidades poliméricas derivadas de al menos uno de los comonómeros que contienen grupos ácidos seleccionados entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido itacónico y combinaciones de los mismos.
- 20 4. Las películas particulares de acuerdo con el párrafo 3 incluyen un ionómero que incluye un copolímero que comprende de aproximadamente un 65 % en peso a aproximadamente 95 % en peso de unidades derivadas de etileno y de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente 35 % en peso de unidades poliméricas derivadas de ácido acrílico.
- 25 5. Las películas de acuerdo con la invención incluyen las películas de los párrafos 1 a 2, en donde el ionómero comprende: un copolímero que comprende de aproximadamente un 50 % en peso a aproximadamente 98 % en peso de uno o más monómeros libres de carbonilo seleccionados del grupo que consiste en estireno, isómeros de metilostireno, isómeros de estireno halogenado, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, butadieno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etileno, propileno y butileno; y de aproximadamente un 50 % en peso a aproximadamente 2 % en peso de uno o más del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico y ácido itacónico.
- 30 6. La película de cualquiera de los párrafos 1 a 5, en donde el ionómero comprende de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, preferiblemente de un 10 % en peso a 20 % en peso del peso del recubrimiento posterior, basado en el peso total del recubrimiento posterior de la película.
- 35 7. La película de cualquiera de los párrafos 1 a 6, en donde las partículas del primer material inorgánico se caracterizan por una segunda dimensión media en el intervalo de 0.2 μm a 25.0 μm , en donde la segunda dimensión media es ortogonal a la dimensión mayor.
8. La película de cualquiera de los párrafos 1 a 7, en donde la capa de imprimación comprende un acrílico iminado, una poli(etilenimina), una resina epoxídica o un poliuretano.
9. La película de los párrafos 1 o 2, en la que al menos uno de los agentes de reticulación primero y segundo comprende un agente de reticulación reactivo con carboxilo.
- 40 10. La película del párrafo 3, en la que se reticula de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente 35 % en peso de los grupos ácidos del comonómero que contiene grupos ácidos.
- 45 11. La película de acuerdo con cualquiera de los párrafos 1 a 10, en donde el primer material inorgánico comprende de aproximadamente un 15 % en peso a aproximadamente 60 % en peso del recubrimiento posterior en base al peso total del recubrimiento posterior.
12. La película de acuerdo con el párrafo 11, en donde el primer material inorgánico comprende de aproximadamente un 40 % en peso a aproximadamente 60 % en peso del recubrimiento posterior, basado en el peso total del recubrimiento posterior.
- 50 13. La película de acuerdo con cualquiera de los párrafos 2 a 12, en donde la suma de las cantidades (en porcentaje en peso) del ionómero, la emulsión acrílica y el agente de reticulación es mayor que la cantidad (en porcentaje en peso) del material inorgánico, basado en el peso del recubrimiento posterior.
14. La película de acuerdo con cualquiera de los párrafos 2 a 12, en donde la suma de las cantidades (en porcentaje en peso) del ionómero, la emulsión acrílica y el agente de reticulación es menor que la cantidad (en porcentaje en peso) del material inorgánico.
15. Una etiqueta adecuada para etiquetar un artículo, comprendiendo la etiqueta:

la película de cualquiera de los anteriores párrafos 1 a 14.

16. Un método para preparar una película, comprendiendo el método los pasos:

5 recubrir un lado posterior en un primer lado de un sustrato polimérico para formar un recubrimiento posterior formado por al menos un ionómero, una emulsión acrílica y al menos un primer material inorgánico, dicho material inorgánico comprende partículas que tienen una dimensión media mayor en un intervalo de 0.2 μm a 25.0 μm y comprende al menos una sílice, arcilla natural o arcilla sintética, en donde el recubrimiento posterior incluye una capa de imprimación colocada en contacto con el primer lado del sustrato polimérico y

10 recubrir una capa frontal imprimible con una composición de la capa frontal imprimible que comprende un polímero catiónico que comprende al menos un polímero o copolímero de acrilato catiónico, un segundo agente de reticulación, un catalizador de reticulación, un promotor de adhesión que comprende metacrilato de acetoacetoxietilo y un segundo material inorgánico,

en donde el segundo material inorgánico comprende partículas que tienen una dimensión media mayor que varía de 2.0 μm a 5.0 μm ,

15 en donde la capa frontal imprimible es una capa superficial polimérica y está en contacto con el segundo lado del sustrato polimérico.

17. Una película de polímero que comprende:

a) un sustrato polimérico que incluye un primer lado y un segundo lado;

20 b) un recubrimiento posterior formado por al menos 1) un ionómero que comprende de aproximadamente un 65 % en peso a aproximadamente 95 % en peso de unidades derivadas de etileno y de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente 35 % en peso de unidades derivadas de ácido acrílico, basándose el porcentaje en peso en el peso total del ionómero, 2) una emulsión acrílica, 3) un agente de reticulación, y 4) al menos un material inorgánico, comprendiendo dicho material inorgánico una mayoría de partículas con una dimensión media mayor que varía de 0.2 μm a 25.0 μm y que comprende al menos una sílice, arcilla natural o arcilla sintética;

25 c) una imprimación colocada entre el primer lado del sustrato polimérico y el recubrimiento posterior y

30 d) una capa frontal imprimible en contacto con el segundo lado del sustrato polimérico, comprendiendo la capa frontal un polímero catiónico que incluye al menos un polímero o copolímero de acrilato catiónico, un agente de reticulación, un catalizador de reticulación, un promotor de adhesión que comprende metacrilato de acetoacetoxietilo y un segundo material inorgánico que comprende al menos una arcilla o sílice que comprende partículas que tienen una dimensión media mayor que varía de 2 μm a 5 μm .

La invención se ha descrito en detalle y con referencia a realizaciones y ejemplos específicos. Los ejemplos citados en la presente memoria son solo demostrativos y no pretenden ser limitativos. Otras realizaciones se incluyen en las siguientes reivindicaciones. El alcance de la protección de la invención se define por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una película de polímero que comprende:
- a. un sustrato polimérico que tiene un primer lado y un segundo lado;
 - 5 b. un recubrimiento posterior en el primer lado del sustrato polimérico, recubrimiento posterior formado por al menos un ionómero, una emulsión acrílica y al menos un material inorgánico, en donde dicho material inorgánico comprende partículas que tienen una dimensión media mayor en un intervalo de 0.2 μm a 25.0 μm y comprende al menos una sílice, arcilla natural o arcilla sintética; y
 - c. una capa superficial polimérica en contacto con el segundo lado del sustrato polimérico, en donde la capa superficial polimérica es una capa frontal imprimible,
- 10 en donde el recubrimiento posterior incluye una capa de imprimación colocada en contacto con el primer lado del sustrato polimérico,
- en donde la capa frontal imprimible comprende un polímero catiónico que comprende al menos un polímero o copolímero de acrilato catiónico, un segundo agente de reticulación, un catalizador de reticulación, un promotor de adhesión que comprende metacrilato de acetoacetoxietilo y un segundo material inorgánico,
- 15 en donde el segundo material inorgánico comprende partículas que tienen una dimensión media mayor que varía de 2.0 μm a 5.0 μm .
2. La película de polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el recubrimiento posterior comprende además un primer agente de reticulación.
3. La película de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el ionómero incluye un copolímero que comprende: de 65 % en peso a 95 % en peso de unidades de polímero derivadas de al menos uno de etileno, propileno y butileno; y de 5 % en peso a 35 % en peso de unidades poliméricas derivadas de un comonomero que contiene un grupo ácido seleccionado de un grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido itacónico y combinaciones de los mismos.
- 20 4. La película de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el recubrimiento posterior incluye además un segundo material inorgánico que tiene una dimensión media mayor en el intervalo de 0.2 μm a 25.0 μm .
- 25 5. La película de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la capa de imprimación comprende un acrílico iminado, una poli(etilenimina), una resina epoxídica o un poliuretano.
6. La película de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el al menos uno de los agentes de reticulación primero y segundo comprende un agente de reticulación reactivo con carboxilo.
- 30 7. La película de polímero de acuerdo con la reivindicación 3, en donde del 5 % en peso al 35 % en peso de los grupos ácido del comonomero que contiene grupos ácido están reticulados.
8. La película de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el al menos un material inorgánico comprende del 25 % en peso al 60 % en peso, del recubrimiento posterior, basado en el peso total del recubrimiento posterior.
- 35 9. La película de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el al menos un material inorgánico comprende del 40 % en peso al 60 % en peso, del recubrimiento posterior, basado en el peso total del recubrimiento posterior.
- 40 10. La película de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, en donde la suma de cantidades (en porcentaje en peso) del ionómero, la emulsión acrílica y el agente de reticulación es menor que una cantidad (en porcentaje en peso) de al menos un material inorgánico, basado en una cantidad de recubrimiento posterior.
11. La película de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el ionómero comprende del 5 % en peso al 30 % en peso, preferiblemente del 10 % en peso al 20 % en peso del peso del recubrimiento posterior, basado en un peso total del recubrimiento posterior de la película.
- 45 12. Una etiqueta adecuada para etiquetar un artículo, comprendiendo la etiqueta la película de polímero de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
13. Un método para preparar una película de polímero, comprendiendo el método los pasos:
- recubrir un lado posterior en un primer lado de un sustrato polimérico para formar un recubrimiento posterior

formado por al menos un ionómero, una emulsión acrílica y al menos un material inorgánico, en donde dicho material inorgánico comprende partículas que tienen una dimensión media mayor en un intervalo de 0.2 μm a 25.0 μm y comprende al menos una sílice, arcilla natural o arcilla sintética, en donde el recubrimiento posterior incluye una capa de imprimación colocada en contacto con el primer lado del sustrato polimérico y

- 5 - recubrir una capa frontal imprimible con una composición de capa frontal imprimible que comprende un polímero catiónico que comprende al menos un polímero o copolímero de acrilato catiónico, un agente de reticulación, un catalizador de reticulación, un promotor de adhesión que comprende metacrilato de acetoacetoxietilo y un segundo material inorgánico, en donde el segundo material inorgánico comprende
- 10 partículas que tienen una dimensión media mayor que varía de 2.0 μm a 5.0 μm , en donde la capa frontal imprimible es una capa superficial polimérica y está en contacto con el segundo lado del sustrato polimérico.

100

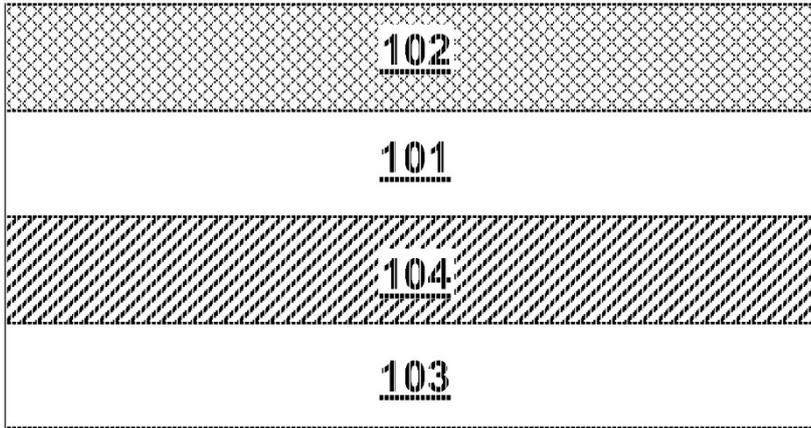


FIGURA 1

200

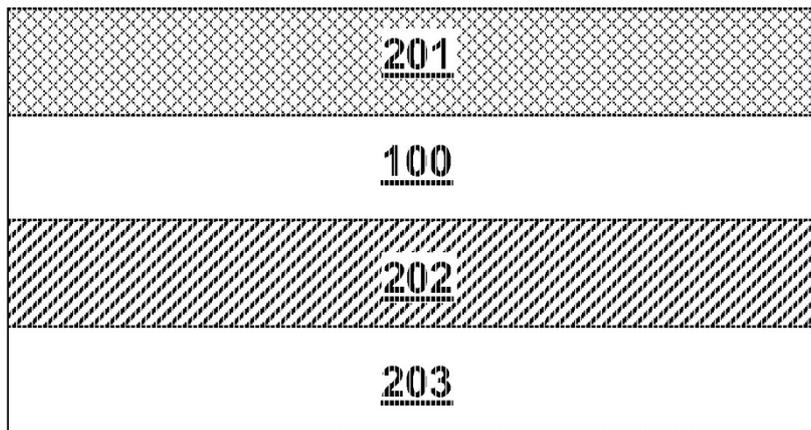


FIGURA 2