(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 792 090**

(51) Int. Cl.:

B32B 27/20 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2017 PCT/EP2017/068023**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.01.2018 WO18015341**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2017 E 17746415 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3487700**

(54) Título: **Carbonato de calcio como agente de cavitación para películas de polipropileno orientado biaxialmente**

(30) Prioridad:

21.07.2016 EP 16180663

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.11.2020

(73) Titular/es:

OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

(72) Inventor/es:

BRUNNER, MARTIN;
HIRSIGER, CHRISTOPH;
BLANCHARD, PIERRE y
ROUX, CHRISTOPHE RENÉ PIERRE

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 792 090 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

Carbonato de calcio como agente de cavitación para películas de polipropileno orientado biaxialmente

La presente invención se refiere a una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa que tiene una densidad de ≤ 0.72 g/cm^3, un procedimiento para producir la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, el uso de al menos un carbonato de calcio natural como agente de cavitación en la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, un artículo que comprende la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa al igual que sus usos.

Las películas de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP por sus siglas en inglés), que se conocen también como películas de polipropileno orientado, se usan en una amplia variedad de aplicaciones técnicas como productos de embalaje como embalajes de alimentos, bolsas para embalajes, embalajes flexibles y envoltorios de caramelos, envoltorios, películas como películas retráctiles, películas de liberación, películas retorcidas, películas mates y películas de condensadores no eléctricos, etiquetas, textiles, productos de papelería, álbumes de fotos, sobres, ventanas, catálogos, manuales, mapas, cintas de audio/vídeo, cintas industriales piezosensibles, cintas para sellar cajas y cintas para enmascarar, catálogos de folletos laminados metalizados, laminaciones de impresión, cajas de cartón, cajas de cosméticos, menús de restaurantes, artículos eléctricos como protecciones de cables y condensadores.

Es bien conocido que los artículos de baja densidad pueden producirse mediante la adición de agentes de cavitación. Por ejemplo, se obtienen huecos al incorporar aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en peso de pequeños agentes orgánicos o inorgánicos o “inclusiones” (referido en la técnica como agentes “formadores de huecos” o “de cavitación”) en una matriz de polímero y al orientar el polímero mediante estiramiento en al menos una dirección. Durante el estiramiento, se forman pequeñas cavidades o microhuecos alrededor del agente formador de huecos. Cuando los huecos se introducen en películas de polímero, la película hueca resultante no solamente tiene una densidad más baja que la película no hueca, sino que también se vuelve opaca y desarrolla una superficie tipo papel. Esta superficie tiene también la ventaja de una mejor capacidad de impresión; esto es, la superficie es capaz de aceptar muchas tintas con una capacidad sustancialmente mayor que una película no hueca. En cualquier caso, la creación de pequeñas cavitaciones/huecos en el artículo conduce a una bajada de densidad, un aumento de la opacidad y propiedades aislantes, y un bloqueo UV inherente sin la necesidad de un absorbente de UV aparte debido a la dispersión de la luz por los huecos. Los artículos con microhuecos tienen el beneficio añadido de un coste total de la película menor y una mayor facilidad de separación/reciclabilidad, especialmente cuando tales artículos se usan en aplicaciones de embalajes como, por ejemplo, como etiquetas (véase p.ej. el documento US 7297755 B2)

En principio, la formación de huecos se basa en la generación de microroturas en la interfase entre el polímero y el agente formador de huecos durante el estiramiento longitudinal. Durante el posterior estiramiento transversal, estas finas roturas longitudinales se rasgan para formar espacios huecos cerrados rellenos de aire. Además, parece plausible que la generación de huecos durante la orientación simultánea es desproporcionadamente más difícil que durante la orientación secuencial. Además, en la práctica se pone de manifiesto que las partículas incompatibles en polipropileno que son comunes, como $CaCO_3$ o PBT(tereftalato de polibutileno), no generan huecos de ninguna manera o los generan solamente con una forma de partícula o tamaño de partícula selectivos (véase p.ej. el documento WO 03/033574) durante la orientación simultánea. Para este procedimiento, se ha desarrollado así una tecnología alternativa para generar huecos por medio de agentes espumantes.

En la técnica, se han hecho varios intentos para mejorar las propiedades mecánicas y ópticas de las películas de polipropileno al añadir materiales de cargas orgánicas o inorgánicas y especialmente materiales de cargas que comprenden carbonato de calcio.

Por ejemplo, el documento US 2013/0086874 A1 se refiere a una película de polipropileno orientado opaca, cavitada que comprende: al menos una capa núcleo que tiene un primero y segundo lado que comprende polipropileno y de 2% en peso a 30% en peso de carbonato de calcio y de 0.5% en peso a 20% en peso de una agente blanqueante, cada uno basado en el peso de los materiales de la capa núcleo; y al menos una capa superficial adherida a cada uno del primero y segundo lado de la capa núcleo. El documento WO 2011/068728 A1 se refiere a películas opacas multicapa que comprenden una capa núcleo cavitada, dos capas superficiales y al menos una capa intermedia de refuerzo entre la capa núcleo y una de las capas superficiales. El documento WO 03/033574 A1 se refiere a una película poliolefínica orientada simultáneamente que comprende partículas en al menos una de sus capas, dichas partículas incompatibles con dicha capa para causar la iniciación de huecos en ella cuando la poliolefina colada se estira simultáneamente en ambas MD y TD, y donde las partículas comprenden: (i) partículas que tienen una relación de aspecto promedio *x/y* de al menos 2 y un tamaño medio de la dimensión de partícula más larga mayor de aproximadamente 3 μm; y/o (ii) partículas que tienen una relación de aspecto promedio de aproximadamente 1, con una distribución de tamaño limitada, un tamaño medio de partícula de aproximadamente 3 a 10 μm, y que están sustancialmente libres de partículas por encima de aproximadamente 12 μm de tamaño. El agente formador de huecos es preferiblemente un material en plaquetas planas como mica.

El documento WO 2010/039375 A1 se refiere a una película que incluye al menos una primera capa que tiene al

menos uno de polipropileno, polipropileno con agente de cavitación, un polietileno de alta densidad mono-orientado; dicha primera capa tiene una densidad en el intervalo de 0.2 a 0.96 g/cm^3 y un espesor en el intervalo de aproximadamente 0.5 a 80 μm, donde dicha película tiene una resistencia al impacto igual a o menos de 0.236 cm x kgf/μm. El agente de cavitación de la primera capa o tercera capa comprende al menos uno de poli(tereftalato de butileno), copolímeros de olefinas cíclicas, esferas de vidrio, carbonato de calcio precipitado, carbonatos de calcio-magnesio, dolomita, silicatos, sulfato de bario, negro carbón, polvo de pizarra, blanco perlado, sílice, alúmina hidratada, caolín, diatomita, mica, y talco, teniendo dicho agente de cavitación un tamaño de partícula de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 15 μm.

El documento US 5 876 857 A se refiere a una película orientada biaxialmente coextruida que comprende una capa base, que comprende un polipropileno o una mezcla de polipropilenos, y al menos una capa superior que comprende polímeros olefínicos. La capa superior comprende una combinación de partículas inorgánicas y/u orgánicas y amina alifática terciaria.

El documento US 5 498 474 A se refiere a una película de polipropileno multicapa que comprende una capa K base, una inter-capa Z y una capa D externa en la estructura KZD. La capa base incluye polímero de propileno o una mezcla de polímeros de propileno y carga. La inter-capa incluye un polímero de propileno o una mezcla de polímeros de propileno y pigmento. La capa externa es termosellable y contiene una combinación de partículas inorgánicas y/u orgánicas y una amina alifática terciaria. El documento US 5 326 625 se refiere una película de polipropileno multicapa orientada biaxialmente opaca y sellable que comprende una capa núcleo y una(s) capa(s) intermedia(s) localizada(s) sobre uno o ambos lados de la capa núcleo y una(s) capa(s) superior(es) localizada(s) sobre uno o ambos lados de la(s) capa(s) intermedia(s) o la capa núcleo, donde la capa núcleo contiene un polímero de polipropileno o una mezcla de polipropilenos y carbonato de calcio que tiene un diámetro de partícula medio de 1 a 2 μm.

Martin Brunner et al., Cavitation and Gloss, Packaging Films 3-2013, páginas 6 a 8 se refiere a películas de polipropileno orientado biaxialmente. En particular, se afirma que el tamaño medio de partícula óptimo de carbonato de calcio es alrededor de 2.5 a 3 micrómetros para obtener la densidad más baja de 0.5 g/cm^3.

Sin embargo, existe una necesidad continua de películas BOPP que proporcionen una mejor eficacia que las películas existentes y especialmente de películas BOPP que proporcionen densidad baja en combinación con alta opacidad.

Así, el suministro de películas BOPP que proporcionen densidad baja en combinación con alta opacidad sigue siendo de interés para el experto en la técnica. En particular, se desea proporcionar una película BOPP que proporcione densidad baja en combinación con una opacidad mayor comparada con una película BOPP convencional que comprende un carbonato de calcio fino, es decir, un carbonato de calcio que tiene un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de < 3.2 μm. Además, se desea mantener las propiedades mecánicas y ópticas adicionales de la película BOPP en un nivel alto.

Según esto, es un objetivo de la presente invención proporcionar una película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) que tenga una densidad baja. También sería deseable proporcionar una película de polipropileno orientado biaxialmente o capa correspondiente que tenga una densidad que esté por debajo de la densidad típicamente conseguida para películas BOPP o capas correspondientes usando carbonato de calcio que tiene un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.2 μm como agentes de cavitación. Así, sería deseable proporcionar una capa o película de polipropileno orientado biaxialmente que tenga una densidad de menos de 0.72 g/cm^3. Además de ello, también sería deseable proporcionar una capa o película de polipropileno orientado biaxialmente que tenga una apariencia opaca. En particular, sería deseable proporcionar una película de polipropileno orientado biaxialmente o capa correspondiente que tenga una opacidad que es mayor que la opacidad típicamente conseguida para películas BOPP o capas correspondientes usando carbonato de calcio que tiene un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de < 3.2 μm como agentes de cavitación. También sería deseable proporcionar una capa o película de polipropileno orientado biaxialmente que tenga buenas propiedades mecánicas y ópticas adicionales.

Otro objetivo de la presente invención es el suministro de un agente de cavitación inorgánico para capas o películas de polipropileno orientado biaxialmente. También sería deseable proporcionar un agente de cavitación inorgánico para capas o películas de polipropileno orientado biaxialmente, que muestre buenas propiedades de dispersión y eficacia en la formulación de la composición en aplicaciones de película/capa de polipropileno. También sería deseable proporcionar un agente de cavitación inorgánico para capas o películas de polipropileno orientado biaxialmente, que confiera una densidad baja y alta opacidad a la película o capa. También sería deseable proporcionar un agente de cavitación inorgánico para capas o películas de polipropileno orientado biaxialmente, que confiera buenas propiedades mecánicas como resistencia a la tracción, elongación hasta la rotura o módulo de elasticidad.

Los objetivos anteriores y otros objetivos se resuelven mediante el contenido tal como se ha definido en este texto en las reivindicaciones independientes.

Según uno aspecto de la presente invención, se proporciona una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa que tiene una densidad de ≤ 0.72 g/cm^3, donde al menos una capa de la película comprende al menos un polipropileno en una cantidad que va de 79.0 a 95.0% en peso y al menos un carbonato de calcio natural en una cantidad de que va de 5.0 a 21.0% en peso, basado en el peso total de la capa, donde el al menos un carbonato de calcio natural tiene un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.2 μm a 8.0 μm.

Según un aspecto adicional, se proporciona un procedimiento para producir una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

a) proporcionar una composición que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, y

b) formar una película a partir de la composición de la etapa a), y

c) estirar la película obtenida en la etapa b) en la dirección de la máquina (MD por sus siglas en inglés) y dirección transversal (TD por sus siglas en inglés) en cualquier orden, donde el estiramiento en la dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (TD) se lleva a cabo secuencial o simultáneamente, donde el al menos un carbonato de calcio natural tiene un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.2 μm a 8.0 μm.

Según aún otro aspecto de la presente invención, se proporciona un uso de al menos un carbonato de calcio natural como agente de cavitación en una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa que tiene una densidad de ≤ 0.72 g/cm^3, tal como se ha definido en este texto, donde el al menos un carbonato de calcio natural tiene un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.2 μm a 8.0 μm.

Según aún otro aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo que comprende una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, tal como se ha definido en este texto, donde el artículo se selecciona entre el grupo que consiste en envoltorio de flores, envoltorio de cigarrillos, envoltorio de CD, películas retráctiles, películas de liberación, películas retorcidas, películas mates, películas de condensadores no eléctricos, embalaje de alimentos, embalajes flexibles, envoltorios de caramelos, artículos de higiene, etiquetas, textiles, productos de papelería, álbumes de fotos, sobres, ventanas, catálogos, manuales, bolsas para embalaje, mapas, cintas de audio/vídeo, cintas industriales, preferiblemente cintas piezosensibles, cintas para sellar cajas, cintas para enmascarar, catálogos de folletos laminados metalizados, laminaciones de impresión, cajas de cartón, cajas de cosméticos, menús de restaurantes, artículos eléctricos como protecciones de cables y condensadores.

Según aún otro aspecto de la presente invención, se proporciona un uso de una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, tal como se ha definido en este texto, en envoltorio de flores, envoltorio de cigarrillos, envoltorio de CD, películas retráctiles, películas de liberación, películas retorcidas, películas mates, películas de condensadores no eléctricos, embalaje de alimentos, embalajes flexibles, envoltorios de caramelos, artículos de higiene, etiquetas, textiles, productos de papelería, álbumes de fotos, sobres, ventanas, catálogos, manuales, bolsas para embalaje, mapas, cintas de audio/vídeo, cintas industriales, preferiblemente cintas piezosensibles, cintas para sellar cajas, cintas para enmascarar, catálogos de folletos laminados metalizados, laminaciones de impresión, cajas de cartón, cajas de cosméticos, menús de restaurantes, artículos eléctricos como protecciones de cables y condensadores.

En este texto se definen realizaciones ventajosas de la presente invención y también en las correspondientes sub-reivindicaciones.

Según una realización de la presente invención, la capa que comprende al menos polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la película comprende a) el al menos un polipropileno en una cantidad que va de 82.0 a 93.0% en peso y preferiblemente de 84.0 a 92.0% en peso, basado en el peso total de la capa, y/o b) el al menos un carbonato de calcio natural en una cantidad que va de 7.0 a 18.0% en peso y preferiblemente de 8.0 a 16.0% en peso, basado en el peso total de la capa.

Según otra realización, el al menos un polipropileno se selecciona entre el grupo seleccionado entre homopolímeros de propileno, copolímeros aleatorios de propileno, preferiblemente con etileno, terpolímeros, preferiblemente con etileno y buteno, lo más preferiblemente el al menos un polipropileno es un homopolímero de propileno.

Según otra realización, el al menos un polipropileno tiene a) un índice de fluidez en masa fundida (MFR por sus siglas en inglés) determinado según la norma ISO 1133 (230ºC, 2.16 kg) en el intervalo de 0.01 a 20 g/10 min, y lo más preferiblemente de 0.1 a 10 g/10 min, y/o b) densidad determinada según la norma ISO 1183 en el intervalo de 0.880 g/cm^3 a 0.920 g/cm^3 y lo más preferiblemente de 0.890 g/cm^3 a 0.910 g/cm^3.

Según una realización, el al menos un carbonato de calcio natural es un carbonato de calcio natural molido, preferiblemente un carbonato de calcio natural molido en húmedo o seco y lo más preferiblemente un carbonato de calcio natural molido seco.

Según otra realización, el al menos un carbonato de calcio natural es mármol y/o piedra caliza y/o talco.

Según otra realización, el al menos un carbonato de calcio natural tiene a) un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.5 μm a 8.0 μm, más preferiblemente de 3.5 μm a 7.2 μm y lo más preferiblemente de 4.0 μm a 6.8 μm, y/o un tamaño de partícula de corte superior d_{98} de ≤ 50.0 μm preferiblemente de ≤ 40.0 μm y lo más preferiblemente de ≤ 35.0 μm, y/o c) un área de superficie específica (BET) de 0.5 a 150 m^2/g, preferiblemente de 0.5 a 50 m^2/g, más preferiblemente de 0.5 a 35 m^2/g, y lo más preferiblemente de 0.5 a 15 m^2/g, medido usando nitrógeno y el método BET según la norma ISO 9277.

Según una realización, el al menos un carbonato de calcio natural es un carbonato de calcio natural de superficie tratada que comprende una capa de tratamiento sobre la superficie del al menos un carbonato de calcio natural que comprende i) una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina, y/o uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina, y/o ii) al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado y sus productos de reacción salina, y/o iii) al menos un aldehído alifático y/o sus productos de reacción salina, y/o iv) al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente y/o sus productos de reacción salina, y/o v) al menos un polidialquilsiloxano, y/o vi) mezclas de los materiales según i. a v..

Según otra realización, la capa de tratamiento sobre la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado y sus productos de reacción salina, preferiblemente el al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado se selecciona entre el grupo que consiste en ácidos carboxílicos consisten en ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido heneicosílico, ácido behénico, ácido tricosílico, ácido lignocérico y sus mezclas, y/o al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente y/o sus productos de reacción salina, más preferiblemente la capa de tratamiento sobre la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende ácido esteárico y sus productos de reacción salina.

Según otra aún, el carbonato de calcio natural de superficie tratada comprende la capa de tratamiento en una cantidad de 0.05% a 2.3% en peso, preferiblemente de 0.1 a 2.0% en peso, más preferiblemente de 0.1 a 1.9% en peso y lo más preferiblemente de 0.15 a 1.8% en peso, basado en el peso seco total del al menos un carbonato de calcio natural.

Según una realización, la capa que comprende al menos un polipropileno y un carbonato de calcio natural de la película comprende adicionalmente al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que comprende un agente de cavitación, especialmente seleccionado entre un agente de cavitación polimérico, preferiblemente un polímero termoplástico, más preferiblemente reticulado con un agente de reticulación, seleccionado entre el grupo que consiste en una policetona, una polisulfona, un fluoropolímero, preferible politetrafluoroetileno, un poliacetal, un ionómero, una resina acrílica, preferiblemente polimetilmetacrilato, una resina de poliestireno, un poliuretano, una poliamida, un policarbonato, un poliacrilonitrilo, un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno), y una resina copolimerizada y sus mezclas, y/o un agente de cavitación inorgánico, preferiblemente seleccionado entre cargas inorgánicas (diferentes del al menos un carbonato de calcio natural), pigmentos, microesferas sólidas, microesferas huecas, metales, y sus mezclas, un antioxidante, un secuestrador de ácido, un auxiliar de procesamiento, un aditivo antiestático, un auxiliar de la extrusión, un agente nucleante, un estabilizador de luz, un abrillantador óptico, un tinte azul, un agente antibloqueo, un pigmento blanco y sus mezclas, que se dispersa/n en el al menos un polipropileno.

Según otra realización, la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la película comprende el al menos un aditivo en una cantidad que va de 0.1 a 30.0% en peso, preferiblemente de 2.0 a 25.0% en peso, más preferiblemente de 4.0 a 22.0% en peso, incluso más preferiblemente de 5.0 a 20.0% en peso, aún más preferiblemente de 6.0 a 17% en peso, y lo más preferiblemente de 8.0 a 15.0% en peso, basado en el peso total de la capa.

Según otra realización, la película, preferiblemente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la película, tiene a) una densidad de ≤ 0.70 g/cm^3, preferiblemente de ≤ 0.68 g/cm^3, más preferiblemente de ≤ 0.65 g/cm^3, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0.40 a 0.65 g/cm^3 y lo más preferiblemente de 0.50 a 0.65 g/cm^3, p.ej. en el intervalo entre ≥ 0.4 y < 0.62 g/cm^3, y/o b) una opacidad de ≥ 40%, preferiblemente de ≥ 55%, incluso más preferiblemente de ≥ 60% y lo más preferiblemente de ≥ 65%.

Según una realización del procedimiento, la composición proporcionada en la etapa a) es una preparación maestra obtenida al mezclar y/o amasar el al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural para formar una mezcla y granular en continuo la mezcla obtenida.

Según otra realización del procedimiento, la composición proporcionada en la etapa a) es una preparación maestra

que comprende el al menos un carbonato de calcio natural en una cantidad entre > 30 y 85% en peso, preferiblemente de 35 a 80% en peso y más preferiblemente de 40 a 75% en peso, basado en el peso total de la preparación maestra.

Según otra realización del procedimiento, la composición proporcionada en la etapa a) es un compuesto obtenido al mezclar y/o amasar el al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural para formar una mezcla y granular en continuo la mezcla obtenida.

Según aún otra realización del procedimiento, las etapas a) y b) del procedimiento se llevan a cabo simultáneamente, preferiblemente de modo que el al menos un polipropileno y el al menos un carbonato de calcio natural y se añaden directamente en una extrusora para llevar a cabo la etapa b).

Según una realización del procedimiento, la composición que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la etapa a) se obtiene al añadir el al menos un carbonato de calcio natural, preferiblemente antes o después, del procedimiento de polimerización del al menos un polipropileno.

El al menos un polipropileno y el al menos un carbonato de calcio, y, si están presentes, otros aditivos opcionales, pueden mezclarse mediante el uso de un mezclador adecuado, p. ej. un mezclador Henschel, un super mezclador, un mezclador de tipo tambor o similares. Según otra realización, las etapas a) y b) del procedimiento se llevan a cabo simultáneamente, preferiblemente de modo que el al menos un polipropileno y el al menos un carbonato de calcio se añaden directamente en una extrusora para llevar a cabo la etapa b). Según otra realización, la composición que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio de la etapa a) se obtiene al añadir el al menos un carbonato de calcio, preferiblemente antes o después, al procedimiento de polimerización del al menos un polipropileno.

Se debe entender que para los propósitos de la presente invención, los siguientes términos tienen los siguientes significados:

La expresión película de polipropileno “orientado biaxialmente” indica que la película es una película orientada biaxialmente, es decir, la película ha sido sometida a un procedimiento de estiramiento en la dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (TD) obteniendo así un polímero orientado biaxialmente.

Una “película” en el sentido de la presente invención es una hoja o capa de material que tiene un espesor medio que es pequeño comparado con su longitud y su anchura. Por ejemplo, el término “película” puede referirse a una hoja o capa de material que tiene un espesor medio de 3.2 a 500 μm, preferiblemente de 4 a 400 μm, más preferiblemente de 5 a 300 μm y lo más preferiblemente de 6 a 250 μm, p.ej. de 8 a 150 μm. La película está en la forma de una película mono o multicapa.

Una película “monocapa” se refiere a una película que consiste en una capa solamente. Una película “multicapa” se refiere a una película que consiste en dos o más capas tal como dos a diez capas, preferiblemente tres capas, que son adyacentes unas a otras. Si la película multicapa es una película de tres capas, la película puede tener la estructura película A-B-A o A-B-C. En la película multicapa, la capa núcleo es preferiblemente hueca.

La expresión “carbonato de calcio natural” en la esencia de la presente invención se refiere a una forma que ocurre naturalmente del carbonato de calcio, extraído de rocas sedimentarias como piedra caliza o creta, o de rocas de mármol metamórfico y procesado mediante un tratamiento como molido, cribado y/o fraccionado en forma seca o húmeda, por ejemplo mediante un ciclón o clasificador. En una realización de la presente invención, el carbonato de calcio natural se selecciona entre el grupo que comprende mármol, creta, piedra caliza y sus mezclas.

La expresión “baja densidad” en el sentido de la presente invención se refiere a una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa o una capa correspondiente que tiene una densidad de ≤ 0.72 g/cm^3, preferiblemente de ≤ 0.70 g/cm^3, más preferiblemente de ≤ 0.68 g/cm^3, aún más preferiblemente de ≤ 0.65 g/cm^3, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0.40 a 0.65 g/cm^3 y lo más preferiblemente de 0.50 a 0.65 g/cm^3, p. ej. en el intervalo entre ≥ 0.4 y < 0.62 g/cm^3.

Para el propósito de la presente invención, la expresión “alta opacidad” se refiere a una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa o una capa correspondiente que tiene una opacidad de ≥ 40%, preferiblemente de ≥ 55%, incluso más preferiblemente de ≥ 60% y lo más preferiblemente de ≥ 65%.

La expresión “composición de polímero” se refiere a un material compuesto que comprende al menos un aditivo (p.ej., al menos una carga) y al menos un material polipropileno que puede usarse en la producción de un producto polímero.

La expresión “preparación maestra de polímero” (= o “preparación maestra”) se refiere a una composición con un contenido en carga relativamente alto, preferiblemente al menos o igual a 30% en peso (basado en el peso total de la composición). Se puede añadir una “preparación maestra de polímero” a un polipropileno con poca carga o sin carga durante el procesamiento con el fin de conseguir contenidos en carga más altos. Sin embargo, una “composición de polímero” (= o “composición”) tal como se ha definido anteriormente que tiene un contenido en

carga relativamente bajo, preferiblemente por debajo de 30% en peso (basado en el peso total de la composición), y que a menudo se refiere como “compuesto de polímero” (= o “compuesto”), puede usarse también directamente en la producción de un producto de polímero. Según esto, la expresión “composición de polímero” (= o “composición”) tal como se usa en este texto comprende ambos, “preparaciones maestras de polímero” y “compuestos de polímero”.

La expresión “área de superficie específica” (en m^2/g) del carbonato de calcio en el sentido de la presente invención se determina usando el método BET con nitrógeno como gas adsorbente, que es bien conocido por el experto en la técnica (norma ISO 9277:2010). El área de superficie total (en m^2/g) del carbonato de calcio se obtiene luego al multiplicar el área de superficie específica por la masa (en g) del carbonato de calcio antes del tratamiento.

A lo largo del presente documento, el “tamaño de partícula” de un carbonato de calcio se describe por su distribución de tamaños de partícula. El valor d_x representa el diámetro respecto al cual x% en peso de las partículas tienen diámetros inferiores a d_x. Esto significa que el valor d_{20} es el tamaño de partícula al cual 20% en peso de todas las partículas son más pequeñas, y el valor d_{98} es el tamaño de partícula al cual 98% en peso de todas las partículas son más pequeñas. El valor d_{98} se designa también como “de corte superior”. Así el valor d_{50} es el tamaño medio de partícula en peso, es decir 50% en peso de todos los granos son más pequeños que este tamaño de partícula mientras el restante 50% en peso es más pequeño que este tamaño de partícula. Para este propósito de la presente invención el tamaño de partícula es específico del tamaño medio de partícula en peso d_{50} a menos que se indique lo contrario. Para determinar el valor del tamaño medio de partícula en peso d_{50} o el valor del tamaño de partícula de corte superior d_{98} se puede usar un dispositivo Sedigraph 5100 o 5120 de la compañía Micromeritics, EE. UU. El método y el instrumento son conocidos por el experto en la técnica y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de las cargas y pigmentos. La medición se lleva a cabo en una solución acuosa de 0.1% en peso de $Na_4P_2O_7$. Las muestras se dispersan usando un agitador de alta velocidad o supersónicos.

Para el propósito de la presente invención, el “contenido en sólidos” de una composición líquida es una medida de la cantidad de material que se mantiene después de evaporar todo el disolvente o agua.

Una “suspensión” o “lechada” en el sentido de la presente invención comprende sólidos insolubles y agua, y opcionalmente aditivos adicionales, y habitualmente contiene grandes cantidades de sólidos y, así, es más viscosa y puede tener una densidad mayor que el líquido a partir del cual se ha formado.

Una “capa de tratamiento” en la esencia de la presente invención se refiere a una capa, preferiblemente una monocapa de un agente de tratamiento superficial sobre la superficie del al menos un carbonato de calcio natural. La “capa de tratamiento” comprende un agente de tratamiento superficial es decir i. una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y/o uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina, y/o ii. al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado y sus productos de reacción salina, y/o iii. al menos un aldehído alifático y/o sus productos de reacción salina, y/o iv. al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente y/o sus productos de reacción salina, y/o v. al menos un polidialquilsiloxano, y/o vi. mezclas de los materiales según i. a v.

Cuando el término “comprende” se usa en la presente descripción y reivindicaciones, no se excluyen otros elementos no especificados de mayor o menor importancia funcional. Para los propósitos de la presente invención, la expresión “consiste en” se considera que es una realización preferida de la expresión “comprende”. Si de ahora en adelante en este texto se define un grupo para comprender al menos un cierto número de realizaciones, esto también se debe entender que describe un grupo, que preferiblemente consiste únicamente en estas realizaciones.

Siempre que se usan los términos “incluye” o “tiene”, estos términos significan que son equivalentes a “comprende” tal como se ha definido anteriormente.

Cuando se usa un artículo indefinido o definido cuando se refiere a un nombre singular, p.ej. “un”, “una” o “el”, esto incluye un plural de este nombre a menos que se indique especialmente lo contrario.

Términos como “obtenible” o “definible” y “obtenido” o “definido” se usan indistintamente. Esto significa p.ej. que, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario, el término “obtenido” no tiene la intención de indicar que p.ej. una realización debe obtenerse mediante p.ej. la secuencia de etapas que sigue al término “obtenido” aunque tal comprensión limitada está incluida siempre en los términos “obtenido” o “definido” como una realización preferida.

La película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa tiene una densidad de ≤ 0.72 g/cm^3. La película comprende al menos una capa que comprende al menos un polipropileno en una cantidad que va de 79.0 a 95.0% en peso y al menos un carbonato de calcio natural en una cantidad que va de 5.0 a 21.0% en peso, basado en el peso total de la capa. El al menos un carbonato de calcio natural tiene un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.2 μm a 8.0 μm.

En los siguientes detalles y realizaciones preferidas se expondrá con más detalle el producto de la invención. Se debe entender que estos detalles y realizaciones técnicos se aplican también al procedimiento de la invención para

producir dicha película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa y al uso de la invención de la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa y el al menos un carbonato de calcio natural.

Polipropileno

La película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa de la presente invención comprende al menos una capa que comprende al menos un polipropileno. Se aprecia que el al menos un polipropileno no está restringido a un material específico mientras el polímero sea adecuado para la preparación de una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa. El experto en la técnica seleccionará el polipropileno de acuerdo con la aplicación deseada de la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa.

Es un requerimiento de la presente invención que el al menos un polipropileno y el al menos un carbonato de calcio natural estén presentes en la misma capa. Así, el al menos un carbonato de calcio natural se dispersa en el al menos un polipropileno.

Según esto, una película de polipropileno orientado biaxialmente multicapa comprende al menos una capa que comprende el al menos un polipropileno y el al menos un carbonato de calcio natural. Si la película de polipropileno orientado biaxialmente multicapa comprende dos o más capas que comprenden polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, se aprecia que las dos o más capas pueden ser la misma o diferentes, p.ej. pueden diferir en el tipo o cantidades del al menos un polipropileno y el al menos un carbonato de calcio natural.

Se aprecia que la expresión “al menos un” polipropileno significa que el polipropileno comprende, preferiblemente consiste en, uno o más tipos de polipropileno(s).

Según esto, se debe observar que el al menos un polipropileno puede ser un tipo de polipropileno. Alternativamente, el al menos un polipropileno puede ser una mezcla de dos o más tipos de polipropileno. Por ejemplo, el al menos un polipropileno puede ser una mezcla de dos o tres tipos de polipropileno, como dos tipos de polipropileno.

En una realización de la presente invención, el al menos un polipropileno comprende, preferiblemente consiste en, un tipo de polipropileno.

En general, el término “polipropileno” se refiere a homopolímeros de propileno, copolímeros aleatorios de propileno y/o terpolímeros.

La expresión “homopolímero de propileno” se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente en, es decir al menos 99.0% en peso, más preferiblemente al menos 99.5% en peso, de unidades de propileno. Se aprecia que el homopolímero de propileno puede comprender unidades de etileno en una cantidad de hasta 0.90% en peso, preferiblemente hasta 0.50% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0.20 a 0.50% en peso.

Si el polipropileno es un copolímero aleatorio de propileno, comprende monómeros copolimerizables con propileno, es decir α-olefinas diferentes de propileno, por ejemplo comonómeros como etileno o α-olefinas C_4 a C_{10}. Preferiblemente el copolímero aleatorio de propileno comprende, especialmente consiste en, monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Más preferiblemente, el copolímero aleatorio de propileno comprende unidades derivables de etileno y propileno únicamente.

El contenido de comonómeros en el copolímero aleatorio de propileno está preferiblemente por debajo de 30.0% en peso o más preferiblemente igual o por debajo de 25.0% en peso. Por ejemplo, el contenido de comonómeros es preferiblemente de 1.0 a 30.0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de más de 1.5 a 25.0% en peso e incluso más preferiblemente en el intervalo de 2.0 a 20.0% en peso, y lo más preferiblemente 7.5 a 15.0% en peso, basado en el peso total del copolímero aleatorio de propileno.

Si el polipropileno es un terpolímero, comprende dos monómeros diferentes copolimerizables con propileno, es decir α-olefinas diferentes de propileno, por ejemplo comonómeros como etileno y/o α-olefinas C_4 a C_{10}. Preferiblemente, el terpolímero comprende, especialmente consiste en, dos monómeros copolimerizables con propileno del grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Más preferiblemente, el terpolímero comprende unidades derivables de etileno, 1-buteno y propileno únicamente.

Se aprecia que el al menos un polipropileno es preferiblemente un homopolímero de propileno.

Según una realización, el al menos un polipropileno, preferiblemente homopolímero de propileno, tiene una densidad determinada según la norma ISO 1183 en el intervalo de 0.880 g/cm^3 a 0.920 g/cm^3 y lo más preferiblemente de 0.890 g/cm^3 a 0.910 g/cm^3.

Adicionalmente o alternativamente, el índice de fluidez en masa fundida (MFR) determinado según la norma ISO 1133 (230ºC, 2.16 kg) del al menos un polipropileno, preferiblemente homopolímero de propileno, está preferiblemente en el intervalo de 0.01 a 20 g/10min, y lo más preferiblemente de 0.1 a 10 g/10min.

En una realización, el al menos un polipropileno, preferiblemente homopolímero de propileno, tiene una densidad determinada según la norma ISO 1183 en el intervalo de 0.880 g/cm^3 a 0.920 g/cm^3 y lo más preferiblemente de

0.890 g/cm^3 a 0.910 g/cm^3 y un índice de fluidez en masa fundida (MFR) determinado según la norma ISO 1133 (230ºC, 2.16 kg) en el intervalo de 0.01 a 20 g/10min, y lo más preferiblemente de 0.1 a 10 g/10min.

Alternativamente, el al menos un polipropileno, preferiblemente homopolímero de propileno, tiene una densidad determinada según la norma ISO 1183 en el intervalo de 0.880 g/cm^3 a 0.920 g/cm^3 y lo más preferiblemente de 0.890 g/cm^3 a 0.910 g/cm^3 y un índice de fluidez en masa fundida (MFR) determinado según la norma ISO 1133 (230ºC, 2.16 kg) en el intervalo de 0.01 a 20 g/10min, y lo más preferiblemente de 0.1 a 10 g/10min.

Es un requerimiento de la presente invención que la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa comprende el al menos un polipropileno en una cantidad que va de 79.0 a 95.0% en peso, basado en el peso total de la capa.

Según una realización, la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la película comprende el al menos un polipropileno en una cantidad que va de 82.0 a 93.0% en peso y preferiblemente de 84.0 a 92.0% en peso, basado en el peso total de la capa.

Carbonato de calcio natural

La al menos una capa de la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa de la presente invención comprende también al menos un carbonato de calcio natural.

El al menos un carbonato de calcio natural es preferiblemente un carbonato de calcio natural molido. Más precisamente, el menos un carbonato de calcio natural, preferiblemente carbonato de calcio natural molido, es un carbonato de calcio natural molido en húmedo o seco. Preferiblemente, el al menos un carbonato de calcio natural, preferiblemente carbonato de calcio natural molido, es un carbonato de calcio natural molido en seco.

En general, la etapa de molienda puede llevarse a cabo con un dispositivo de molienda convencional, por ejemplo, bajo condiciones tales que el refinamiento resulta predominantemente de los impactos con un cuerpo secundario, es decir en uno o más: molino de bolas, molino de varillas, un molino vibratorio, una trituradora de rodillos, un molino de impacto centrífugo, un molino de cuentas verticales y molino de atrición, un molino de pernos, un molino de martillos, un pulverizador, una desmenuzadora, a un destructor de terrones, un cortador, o tal otro equipo conocido por el experto en la técnica.

En el caso del al menos un carbonato de calcio natural es un carbonato de calcio natural molido en húmedo, la etapa de molienda en húmedo puede llevarse a cabo bajo condiciones tales que la molienda autógena tenga lugar y/o mediante molino de bolas horizontal, y/o tales otros procedimientos conocidos por el experto en la técnica. El carbonato de calcio natural molido procesado obtenido así puede lavarse y desaguarse mediante procedimientos bien conocidos, p.ej. por floculación, filtración o evaporación forzada antes del secado. La etapa posterior de secado puede llevarse a cabo en una etapa única como un secado por pulverización, o en al menos dos etapas, p.ej. al aplicar una primera etapa de calentamiento al carbonato de calcio natural molido en húmedo con el fin de reducir el contenido de humedad asociado a un nivel que no sea mayor de aproximadamente 0.5% en peso, basado en el peso seco total del al menos carbonato de calcio natural molido en húmedo. El contenido de humedad total residual del carbonato de calcio puede medirse mediante el método de valoración culombimétrico de Karl Fischer, desorbiendo la humedad en un horno a 195ºC y pasándola en forma continua por el culombímetro de KF (Valorador C30 Culombimétrico KF de Mettler Toledo, combinado con horno Mettler DO 0337) usando N_2 seco a 100 ml/min durante 10 min. El contenido de humedad total residual puede determinarse mediante una curva de calibración y también se puede tener en cuenta con flujo ciego de gas de 10 min sin muestra. El contenido de humedad total residual puede reducirse adicionalmente al aplicar una segunda etapa de calentamiento en el al menos un carbonato de calcio natural molido en húmedo. En el caso de que se lleva a cabo dicho secado mediante más de una etapa de secado, la primera etapa puede llevarse a cabo al calentar en una corriente caliente de aire, mientras la segunda etapas de secado y adicionales se llevan a cabo preferiblemente mediante un calentamiento indirecto en el que la atmósfera en el correspondiente recipiente comprende un agente de tratamiento superficial. También es común que el al menos un carbonato de calcio natural molido en húmedo se someta a una etapa de beneficio (tal como una etapa de flotación, lixiviado o separación) para retirar impurezas.

En otra realización preferida, el al menos un carbonato de calcio natural molido es un material que ha sido molido en un molino de bolas horizontal, y posteriormente secado usando el procedimiento bien conocido de secado por pulverización.

El al menos un carbonato de calcio natural en el sentido de la presente invención es preferiblemente un carbonato de calcio natural molido, más preferiblemente el al menos un carbonato de calcio natural es un carbonato de calcio natural molido en seco.

El carbonato de calcio natural se entiende que es una forma de carbonato de calcio que ocurre naturalmente, extraído de rocas sedimentarias como piedra caliza o creta, o de rocas de mármol metamórfico y procesado mediante un tratamiento como molienda, cribado y/o fraccionamiento en forma húmeda, por ejemplo con un ciclón o clasificador. En una realización de la presente invención, el al menos un carbonato de calcio natural es mármol y/o piedra caliza y/o creta. Preferiblemente, el al menos un carbonato de calcio natural es mármol y/o piedra caliza.

En una realización preferida, el al menos un carbonato de calcio natural es mármol, más preferiblemente un mármol molido en seco.

Se aprecia que la cantidad de carbonato de calcio en el al menos un carbonato de calcio natural es al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 80% en peso y lo más preferiblemente al menos 95% en peso, basado en el peso seco total del al menos un carbonato de calcio natural. Por ejemplo, la cantidad de carbonato de calcio en el al menos un carbonato de calcio natural está entre 97 y 100% en peso, y más preferiblemente entre 98.50 y 99.95% en peso, basado en el peso seco total del al menos un carbonato de calcio natural.

El al menos un carbonato de calcio natural está preferiblemente en la forma de un material particulado, y tiene un tamaño medio de partícula que es mayor del empleado convencionalmente en las películas de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa. Sorprendentemente se ha descubierto que un carbonato de calcio de tamaño de partícula grande resulta en una densidad específicamente baja en combinación con una opacidad alta. Además, tal carbonato de calcio grueso es ventajoso, comparado con un carbonato de calcio más fino, ya que se necesita menos energía para su producción. Así, es un requerimiento específico de la presente invención que el al menos un carbonato de calcio natural tenga un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.2 μm a 8.0 μm.

Por ejemplo, el al menos un carbonato de calcio natural tiene un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.5 μm a 8.0 μm, más preferiblemente de 3.5 μm a 7.2 μm y lo más preferiblemente de 4.0 μm a 6.8 μm. En una realización, el al menos un carbonato de calcio natural de tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.5 μm a 6.8 μm., preferiblemente de 4.0 μm a 6.8 μm y lo más preferiblemente de 4.5 μm a 6.8 μm.

Se prefiere que el al menos un carbonato de calcio natural tenga un tamaño de partícula de corte superior (d_{98}) de ≤ 50.0 μm preferiblemente de ≤ 40.0 μm y lo más preferiblemente de ≤ 35.0 μm.

En una realización, el valor del tamaño medio de partícula en peso d_{50} y de corte superior (d_{98}) del al menos un carbonato de calcio natural satisface una relación específica. Por ejemplo, el al menos un carbonato de calcio natural tiene una relación del valor de tamaño medio de partícula en peso d_{50} y de corte superior (d_{98}) [d_{50} / d_{98}] de 0.1 a 0.27, preferiblemente de 0.12 a 0.27 y lo más preferiblemente de 0.14 a 0.27.

En una realización, el al menos un carbonato de calcio natural tiene

i) un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.2 μm a 8.0 μm, preferiblemente de 3.5 μm a 8.0 μm, más preferiblemente de 3.5 μm a 7.2 μm y lo más preferiblemente de 4.0 μm a 6.8 μm, y

ii) un tamaño de partícula de corte superior d_{98} de ≤ 50.0 μm preferiblemente de ≤ 40.0 μm y lo más preferiblemente de ≤ 35.0 μm.

Por ejemplo, el al menos un carbonato de calcio natural tiene

i) un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 4.0 μm a 6.8 μm, y

ii) un tamaño de partícula de corte superior d_{98} de ≤ 35.0 μm.

En una realización, el al menos un carbonato de calcio natural tiene

i) un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.5 μm a 6.8 μm preferiblemente de 4.0 μm a 6.8 μm y lo más preferiblemente de 4.5 μm a 6.8 μm, y

ii) un tamaño de partícula de corte superior d_{98} de ≤ 50.0 μm preferiblemente de ≤ 40.0 μm y lo más preferiblemente de ≤ 35.0 μm.

Por ejemplo, el al menos un carbonato de calcio natural tiene

i) un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 4.5 μm a 6.8 μm, y

ii) un tamaño de partícula de corte superior d_{98} de ≤ 35.0 μm.

Se prefiere que el al menos un carbonato de calcio natural tenga un área de superficie específica BET de 0.5 a 150 m^2/g, preferiblemente de 0.5 a 50 m^2/g, más preferiblemente de 0.5 a 35 m^2/g, y lo más preferiblemente de 0.5 a 15 m^2/g, medido usando nitrógeno y el método BET según la norma ISO 9277.

En una realización de la presente invención, el al menos un carbonato de calcio natural es preferiblemente mármol que tiene un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.2 μm a 8.0 μm, preferiblemente de 3.5 μm a 8.0 μm, más preferiblemente de 3.5 μm a 7.2 μm y lo más preferiblemente de 4.0 μm a 6.8 μm. En este caso, el mármol tiene preferiblemente un área de superficie específica BET de 0.5 a 150 m^2/g, preferiblemente de 0.5 a 50 m^2/g, más preferiblemente de 0.5 a 35 m^2/g, y lo más preferiblemente de 0.5 a 15 m^2/g, medido usando nitrógeno y el método

BET según la norma ISO 9277. Adicionalmente o alternativamente, el mármol tiene preferiblemente un tamaño de partícula de corte superior d_{98} de ≤ 50.0 μm preferiblemente de ≤ 40.0 μm y lo más preferiblemente de ≤ 35.0 μm.

En una realización alternativa de la presente invención, el al menos un carbonato de calcio natural es preferiblemente mármol que tiene un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.5 μm a 6.8 μm, preferiblemente de 4.0 μm a 6.8 μm y lo más preferiblemente de 4.5 μm a 6.8 μm. En este caso, el mármol tiene preferiblemente un área de superficie específica BET de 0.5 a 150 m^2/g, preferiblemente de 0.5 a 50 m^2/g, más preferiblemente de 0.5 a 35 m^2/g, y lo más preferiblemente de 0.5 a 15 m^2/g, medido usando nitrógeno y el método BET según la norma ISO 9277. Adicionalmente o alternativamente, el mármol tiene preferiblemente un tamaño de partícula de corte superior d_{98} de ≤ 50.0 μm preferiblemente de ≤ 40.0 μm y lo más preferiblemente de ≤ 35.0 μm.

Según la presente invención, el al menos un carbonato de calcio natural tiene un contenido de humedad residual de ≤ 1% en peso, basado en el peso seco total del al menos un carbonato de calcio natural. Dependiendo del al menos un carbonato de calcio natural, el al menos un carbonato de calcio natural tiene un contenido de humedad total residual de 0.01 a 1% en peso, preferiblemente de 0.01 a 0.2% en peso, más preferiblemente de 0.02 a 0.15% en peso y lo más preferiblemente de 0.04 a 0.15% en peso, basado en el peso seco total del al menos un carbonato de calcio natural.

Por ejemplo, en el caso de usar un mármol molido y secado por pulverización como el al menos un carbonato de calcio natural, el contenido de humedad total residual del al menos un carbonato de calcio natural es preferiblemente de 0.01 a 0.1% en peso, más preferiblemente de 0.02 a 0.08% en peso y lo más preferiblemente de 0.04 a 0.07% en peso, basado en el peso seco total del al menos un carbonato de calcio natural.

Se aprecia que el al menos un carbonato de calcio natural puede ser un carbonato de calcio natural de superficie tratada o no tratado.

Ya que los inventores han descubierto sorprendentemente que la densidad de la película BOPP puede disminuir adicionalmente y la opacidad de la película puede aumentar adicionalmente si el al menos un carbonato de calcio natural es un carbonato de calcio natural de superficie tratada, comparado con el carbonato de calcio natural no tratado, se prefiere que la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa de la presente invención comprenda preferiblemente un carbonato de calcio natural de superficie tratada.

Así, según una realización, el al menos un carbonato de calcio natural es un carbonato de calcio natural de superficie tratada.

Se aprecia que el carbonato de calcio natural de superficie tratada comprende adicionalmente una capa de tratamiento sobre la superficie del al menos un carbonato de calcio natural.

La capa de tratamiento comprende

i. una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y/o uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina, y/o

ii. al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado y sus productos de reacción salina, y/o

iii. al menos un aldehído alifático y/o sus productos de reacción salina, y/o

iv. al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente y/o sus productos de reacción salina, y/o

v. al menos un polidialquilsiloxano, y/o

vi. mezclas de los materiales según i. a v.

Según una realización de la presente invención, el carbonato de calcio natural de superficie tratada comprende una capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural, donde la capa de tratamiento comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y/o uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina.

La expresión “mono-éster de ácido fosfórico” en el sentido de la presente invención se refiere a una molécula de ácido o-fosfórico mono-esterificado con una molécula de alcohol seleccionada entre alcoholes alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20, y los más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente del alcohol.

La expresión “di-éster de ácido fosfórico” en el sentido de la presente invención se refiere a una molécula de ácido o-fosfórico di-esterificado con dos moléculas de alcohol seleccionadas entre los mismos o diferentes alcoholes

alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20, y los más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente del alcohol.

La expresión “productos de reacción salina de una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o uno o más di-ésteres de ácido fosfórico” en el sentido de la presente invención se refiere a productos obtenidos al poner en contacto un carbonato de calcio natural con uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y opcionalmente ácido fosfórico. Dichos productos de reacción salina se forman entre el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico aplicados y opcionalmente ácido fosfórico y moléculas reactivas localizadas en la superficie del carbonato de calcio natural.

Los ésteres alquílicos de ácido fosfórico son bien conocidos en la industria especialmente como tensioactivos, lubricantes y agentes antiestáticos (Die Tenside; Kosswig y Stache, Carl Hanser Verlag München, 1993).

La síntesis de los ésteres alquílicos de ácido fosfórico mediante diferentes métodos y el tratamiento superficial de minerales con ésteres alquílicos de ácido fosfórico son bien conocidos por el experto en la técnica, p.ej. Pesticide Formulations and Application Systems: volumen 15º; Collins HM, Hall FR, Hopkinson M, STP1268; Publicado: 1996, documentos US 3 897 519 A, US 4 921 990 A, US 4 350 645 A, US 6 710 199 B2, US 4 126 650 A, US 5 554 781 A, EP 1092000 B1 y WO 2008/023076 A1.

Se aprecia que la expresión “uno o más” mono-ésteres de ácido fosfórico significa que uno o más tipos de mono-ésteres de ácido fosfórico pueden estar presentes en la mezcla de ésteres de ácido fosfórico.

Según esto, se debe observar que el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico pueden ser un tipo de mono-éster de ácido fosfórico. Alternativamente, el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico pueden ser una mezcla de dos o más tipos de mono-éster de ácido fosfórico. Por ejemplo, el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico pueden ser una mezcla de dos o tres tipos de mono-éster de ácido fosfórico, como dos tipos de mono-éster de ácido fosfórico.

En una realización de la presente invención, el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con un alcohol seleccionado entre alcoholes alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30 en el sustituyente del alcohol. Por ejemplo, el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con un alcohol seleccionado entre alcoholes alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y los más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente del alcohol.

En una realización de la presente invención, el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con un alcohol seleccionado entre alcoholes alifáticos, lineales o ramificados, y saturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30 en el sustituyente del alcohol. Por ejemplo, el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con un alcohol seleccionado entre alcoholes alifáticos, lineales o ramificados y saturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y los más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente del alcohol.

En una realización de la presente invención, el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con un alcohol seleccionado entre alcoholes alifáticos, lineales y saturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20, y los más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente del alcohol. Alternativamente, el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con un alcohol seleccionado entre alcoholes alifáticos, ramificados y saturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y los más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente del alcohol.

En una realización de la presente invención, el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico se seleccionan entre el grupo que comprende mono-éster de hexilo de ácido fosfórico, mono-éster de heptilo de ácido fosfórico, mono-éster de octilo de ácido fosfórico, mono-éster de 2-etilhexilo de ácido fosfórico, mono-éster de nonilo de ácido fosfórico, mono-éster de decilo de ácido fosfórico, mono-éster de undecilo de ácido fosfórico, mono-éster de dodecilo de ácido fosfórico, mono-éster de tetradecilo de ácido fosfórico, mono-éster de hexadecilo de ácido fosfórico, mono-éster de heptilnonilo de ácido fosfórico, mono-éster de octadecilo de ácido fosfórico, mono-éster de 2-octil-1-decilo de ácido fosfórico, mono-éster de 2-octil-1-dodecilo de ácido fosfórico y sus mezclas.

Por ejemplo, el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico se seleccionan entre el grupo que comprende mono-éster de 2-etilhexilo de ácido fosfórico, mono-éster de hexadecilo de ácido fosfórico, mono-éster de heptilnonilo de ácido fosfórico, mono-éster de octadecilo de ácido fosfórico, mono-éster de 2-octil-1-decilo de ácido fosfórico, mono-éster de 2-octil-1-dodecilo de ácido fosfórico y sus mezclas. En una realización de la presente invención, el uno o más mono-éster de ácido fosfórico es mono-éster de 2-octil-1-dodecilo de ácido fosfórico.

Se aprecia que la expresión “uno o más” di-ésteres de ácido fosfórico significa que uno o más tipos de di-éster de ácido fosfórico pueden estar presente en la capa de tratamiento del carbonato de calcio natural de superficie tratada y/o la mezcla de ésteres de ácido fosfórico.

Según esto, se debe observar que el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico pueden ser un tipo de di-éster de ácido fosfórico. Alternativamente, el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico pueden ser una mezcla de dos o más tipos de di-éster de ácido fosfórico. Por ejemplo, el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico pueden ser una mezcla de dos o tres tipos de di-éster de ácido fosfórico, como dos tipos de di-éster de ácido fosfórico.

En una realización de la presente invención, el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con dos alcoholes seleccionados entre alcoholes alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30 en el sustituyente del alcohol. Por ejemplo, el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con dos alcoholes grasos seleccionados entre alcoholes alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y los más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente del alcohol.

Se aprecia que los dos alcoholes usados para esterificar el ácido fosfórico pueden seleccionarse independientemente entre los mismos o diferentes alcoholes alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30 en el sustituyente del alcohol. En otras palabras, el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico pueden comprender dos sustituyentes que deriven de los mismos alcoholes o la molécula de di-éster de ácido fosfórico puede comprender dos sustituyentes que deriven de diferentes alcoholes.

En una realización de la presente invención, el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con dos alcoholes seleccionados entre los mismos o diferentes alcoholes alifáticos, lineales o ramificados y saturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30 en el sustituyente del alcohol. Por ejemplo, el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con dos alcoholes seleccionados entre los mismos o diferentes alcoholes alifáticos, lineales o ramificados y saturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y los más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente del alcohol.

En una realización de la presente invención, el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con dos alcoholes seleccionados entre los mismos o diferentes alcoholes alifáticos, lineales y saturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y los más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente del alcohol. Alternativamente, el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con dos alcoholes seleccionados entre los mismos o diferentes alcoholes alifáticos, ramificados y saturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y los más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente del alcohol.

En una realización de la presente invención, el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico se seleccionan entre el grupo que comprende di-éster de hexilo de ácido fosfórico, di-éster de heptilo de ácido fosfórico, di-éster de octilo de ácido fosfórico, di-éster de 2-etilhexilo de ácido fosfórico, di-éster de nonilo de ácido fosfórico, di-éster de decilo de ácido fosfórico, di-éster de undecilo de ácido fosfórico, di-éster de dodecilo de ácido fosfórico, di-éster de tetradecilo de ácido fosfórico, di-éster de hexadecilo de ácido fosfórico, di-éster de heptilnonilo de ácido fosfórico, di-éster de octadecilo de ácido fosfórico, di-éster de 2-octil-1-decilo de ácido fosfórico, di-éster de 2-octil-1-dodecilo de ácido fosfórico y sus mezclas.

Por ejemplo, el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico se seleccionan entre el grupo que comprende di-éster de 2-etilhexilo de ácido fosfórico, di-éster de hexadecilo de ácido fosfórico, di-éster de heptilnonilo de ácido fosfórico, di-éster de octadecilo de ácido fosfórico, di-éster de 2-octil-1-decilo de ácido fosfórico, di-éster de 2-octil-1-dodecilo de ácido fosfórico y sus mezclas. En una realización de la presente invención, el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico es di-éster de 2-octil-1-dodecilo de ácido fosfórico.

En una realización de la presente invención, el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico se seleccionan entre el grupo que comprende mono-éster de 2-etilhexilo de ácido fosfórico, mono-éster de hexadecilo de ácido fosfórico, mono-éster de heptilnonilo de ácido fosfórico, mono-éster de octadecilo de ácido fosfórico, mono-éster de 2-octil-1-decilo de ácido fosfórico, mono-éster de 2-octil-1-dodecilo de ácido fosfórico y sus mezclas y el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico se seleccionan entre el grupo que comprende di-éster de 2-etilhexilo de ácido fosfórico, di-éster de hexadecilo de ácido fosfórico, di-éster de heptilnonilo de ácido fosfórico, di-éster de octadecilo de ácido fosfórico, di-éster de 2-octil-1-decilo de ácido fosfórico, di-éster de 2-octil-1-dodecilo de ácido fosfórico y sus mezclas.

Por ejemplo, al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de un mono-éster de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y un di-éster de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina. En este caso, el un mono-éster de ácido fosfórico se selecciona entre el grupo que comprende mono-éster de 2-etilhexilo de ácido fosfórico, mono-éster de hexadecilo de ácido

fosfórico, mono-éster de heptilnonilo de ácido fosfórico, mono-éster de octadecilo de ácido fosfórico, mono-éster de 2-octil-1-decilo de ácido fosfórico y mono-éster de 2-octil-1-dodecilo de ácido fosfórico, el un di-éster de ácido fosfórico se selecciona entre el grupo que comprende di-éster de 2-etilhexilo de ácido fosfórico, di-éster de hexadecilo de ácido fosfórico, di-éster de heptilnonilo de ácido fosfórico, di-éster de octadecilo de ácido fosfórico, di-éster de 2-octil-1-decilo de ácido fosfórico y di-éster de 2-octil-1-dodecilo de ácido fosfórico.

Si al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de un mono-éster de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y un di-éster de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina, se aprecia que el sustituyente del alcohol de un mono-éster de ácido fosfórico y el un di-éster de ácido fosfórico son preferiblemente el mismo. Por ejemplo, al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de mono-éster de 2-etilhexilo de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y di-éster de 2-etilhexilo de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina. Alternativamente, al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de mono-éster de 2-octil-1-decilo de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y di-éster de 2-octil-1-decilo de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina. Alternativamente, al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de mono-éster de hexadecilo de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y di-éster de hexadecilo de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina. Alternativamente, al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de mono-éster de octadecilo de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y di-éster de octadecilo de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina. Alternativamente, al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de mono-éster de 2-octil-1-dodecilo de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y di-éster de 2-octil-1-dodecilo de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina.

En una realización de la presente invención, al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de dos o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y dos o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina. En este caso, los dos o más mono-ésteres de ácido fosfórico se seleccionan entre el grupo que comprende mono-éster de 2-etilhexilo de ácido fosfórico, mono-éster de hexadecilo de ácido fosfórico, mono-éster de heptilnonilo de ácido fosfórico, mono-éster de octadecilo de ácido fosfórico, mono-éster de 2-octil-1-decilo de ácido fosfórico y mono-éster de 2-octil-1-dodecilo de ácido fosfórico, los dos o más di-ésteres de ácido fosfórico se seleccionan entre el grupo que comprende di-éster de 2-etilhexilo de ácido fosfórico, di-éster de hexadecilo de ácido fosfórico, di-éster de heptilnonilo de ácido fosfórico, di-éster de octadecilo de ácido fosfórico, di-éster de 2-octil-1-decilo de ácido fosfórico y di-éster de 2-octil-1-dodecilo de ácido fosfórico.

En una realización de la presente invención, al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de dos mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y dos di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina. Por ejemplo, al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de mono-éster de hexadecilo de ácido fosfórico, mono-éster de octadecilo de ácido fosfórico, di-éster de hexadecilo de ácido fosfórico, di-éster de octadecilo de ácido fosfórico, y sus productos de reacción salina.

Según una realización de la presente invención, la mezcla de ésteres de ácido fosfórico sobre al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina a el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina en una relación molar específica. En particular, la relación molar del uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina a el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina en la capa de tratamiento y/o la mezcla de ésteres de ácido fosfórico puede ser de 1:1 a 1:100.

La expresión “relación molar del uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina a el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina” en el sentido de la presente invención se refiere a la suma del peso molecular de las moléculas de mono-éster de ácido fosfórico y la suma del peso molecular de las moléculas de mono-éster de ácido fosfórico en sus productos de reacción salina a la suma del peso molecular de las moléculas de di-éster de ácido fosfórico y la suma del peso molecular de las moléculas de di-éster de ácido fosfórico en sus productos de reacción salina.

Según una realización, la relación molar de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina a el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina en la mezcla de ésteres de ácido fosfórico es de 1:1 a 1:100, preferiblemente de 1:1.1 a 1:80, más preferiblemente de 1:1.1 a 1:60, incluso más preferiblemente de 1:1.1 a 1:40, incluso aún más preferiblemente de 1:1.1 a 1:20, y lo más preferiblemente de 1:1.1 a 1:10.

Adicionalmente o alternativamente, la mezcla de ésteres de ácido fosfórico de la capa de tratamiento comprende el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina en una cantidad de 1 a 50% molar, basado en la suma molar del uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina. Por ejemplo, la mezcla de ésteres de ácido

fosfórico de la capa de tratamiento comprende el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina en una cantidad de 10 a 45% molar, basado en la suma molar del uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina.

Según una realización de la presente invención,

I) el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico mono-esterificado con una molécula de alcohol seleccionado entre alcoholes alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20, y los más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente del alcohol, y/o

II) el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico di-esterificado con dos moléculas de alcohol seleccionado entre los mismos o diferentes alcoholes grasos alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20, y los más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente del alcohol.

En una realización de la presente invención, la mezcla de ésteres de ácido fosfórico de la capa de tratamiento comprende adicionalmente uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico y/o ácido fosfórico y sus productos de reacción salina.

La expresión “tri-éster de ácido fosfórico” en el sentido de la presente invención se refiere a una molécula de ácido o-fosfórico tri-esterificado con tres moléculas de alcohol seleccionado entre los mismos o diferentes alcoholes alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20, y los más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente del alcohol.

Se aprecia que la expresión “uno o más” tri-ésteres de ácido fosfórico significa que uno o más tipos de tri-éster de ácido fosfórico pueden estar presente en al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural.

Según esto, se debe observar que el uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico pueden ser un tipo de tri-éster de ácido fosfórico. Alternativamente, el uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico pueden ser una mezcla de dos o más tipos de tri-éster de ácido fosfórico. Por ejemplo, el uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico pueden ser una mezcla de dos o tres tipos de tri-ésteres de ácido fosfórico, como dos tipos de tri-éster de ácido fosfórico.

En una realización de la presente invención, el uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con tres alcoholes seleccionados entre los mismos o diferentes alcoholes alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30 en el sustituyente del alcohol. Por ejemplo, el uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con tres alcoholes seleccionados entre los mismos o diferentes alcoholes grasos alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y los más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente del alcohol.

Se aprecia que los tres alcoholes empleados para esterificar el ácido fosfórico pueden seleccionarse independientemente entre alcoholes alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30 en el sustituyente del alcohol. En otras palabras, la molécula de uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico puede comprender tres sustituyentes que derivan de los mismos alcoholes o la molécula de uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico puede comprender tres sustituyentes que derivan de diferentes alcoholes.

En una realización de la presente invención, el uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con tres alcoholes seleccionados entre los mismos o diferentes alcoholes alifáticos, lineales o ramificados y saturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30 en el sustituyente del alcohol. Por ejemplo, el uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con tres alcoholes seleccionados entre los mismos o diferentes alcoholes alifáticos y lineales o ramificados y saturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y los más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente del alcohol.

En una realización de la presente invención, el uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con tres alcoholes seleccionados entre alcoholes alifáticos y lineales y saturados que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y los más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente del alcohol. Alternativamente, el uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificado con tres alcoholes seleccionados entre alcoholes alifáticos y ramificados y saturados que tienen una cantidad total de átomos

de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y los más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente del alcohol.

En una realización de la presente invención, el uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico se seleccionan entre el grupo que comprende tri-éster de hexilo de ácido fosfórico, tri-éster de heptilo de ácido fosfórico, tri-éster de octilo de ácido fosfórico, tri-éster de 2-etilhexilo de ácido fosfórico, tri-éster de nonilo de ácido fosfórico, tri-éster de decilo de ácido fosfórico, tri-éster de undecilo de ácido fosfórico, tri-éster de dodecilo de ácido fosfórico, tri-éster de tetradecilo de ácido fosfórico, tri-éster de hexadecilo de ácido fosfórico, tri-éster de heptilnonilo de ácido fosfórico, tri-éster de octadecilo de ácido fosfórico, tri-éster de 2-octil-1-decilo de ácido fosfórico, tri-éster de 2-octil-1-dodecilo de ácido fosfórico y sus mezclas.

Por ejemplo, el uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico se seleccionan entre el grupo que comprende tri-éster de 2-etilhexilo de ácido fosfórico, tri-éster de hexadecilo de ácido fosfórico, tri-éster de heptilnonilo de ácido fosfórico, tri-éster de octadecilo de ácido fosfórico, tri-éster de 2-octil-1-decilo de ácido fosfórico, tri-éster de 2-octil-1-dodecilo de ácido fosfórico y sus mezclas.

En una realización de la presente invención, al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico y opcionalmente ácido fosfórico y sus productos de reacción salina. Por ejemplo, al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico del uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico y ácido fosfórico y sus productos de reacción salina.

Alternativamente, al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico del uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y opcionalmente ácido fosfórico y sus productos de reacción salina. Por ejemplo, al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico del uno o más mono-éster de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y ácido fosfórico y sus productos de reacción salina.

Si al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico que comprende uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico, se prefiere que la mezcla de ésteres de ácido fosfórico comprenda el uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico en una cantidad de ≤ 10% molar, basado en la suma molar del uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico y el ácido fosfórico y sus productos de reacción salina. Por ejemplo, la mezcla de ésteres de ácido fosfórico comprende el uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico en una cantidad de ≤ 8% molar, preferiblemente de ≤ 6% molar, y más preferiblemente de ≤ 4% molar, como de 0.1 a 4% molar, basado en la suma molar del uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico y el ácido fosfórico y sus productos de reacción salina.

Adicionalmente o alternativamente, si al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico que comprende ácido fosfórico y sus productos de reacción salina, se prefiere que la mezcla de ésteres de ácido fosfórico comprenda el ácido fosfórico y sus productos de reacción salina en una cantidad de ≤ 10% molar, basado en la suma molar del uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico y el ácido fosfórico y sus productos de reacción salina. Por ejemplo, la mezcla de ésteres de ácido fosfórico comprende el ácido fosfórico y sus productos de reacción salina en una cantidad de ≤ 8% molar, preferiblemente de ≤ 6% molar, y más preferiblemente de ≤ 4% molar, como de 0.1 a 4% molar, basado en la suma molar del uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico y el ácido fosfórico y sus productos de reacción salina.

Si la mezcla de ésteres de ácido fosfórico comprende adicionalmente ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico, se prefiere entonces que la relación molar del ácido fosfórico y sus productos de reacción salina al uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina al uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina al uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico en la mezcla de ésteres de ácido fosfórico es ≤ 10% molar : ≤ 40% molar : ≥ 40% molar : ≤ 10% molar, basado en la suma molar del uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y el uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico y el ácido fosfórico y sus productos de reacción salina.

La expresión “relación molar del ácido fosfórico y sus productos de reacción salina al uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina al uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de

reacción salina al uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico" en el sentido de la presente invención se refiere a la suma del peso molecular del ácido fosfórico y la suma del peso molecular de las moléculas de ácido fosfórico en sus productos de reacción salina a la suma del peso molecular de las moléculas de mono-éster de ácido fosfórico y la suma del peso molecular de las moléculas de mono-éster de ácido fosfórico en sus productos de reacción salina a la suma del peso molecular de las moléculas de di-éster de ácido fosfórico y la suma del peso molecular de las moléculas de di-éster de ácido fosfórico en sus productos de reacción salina a la suma del peso molecular de las moléculas de tri-éster de ácido fosfórico.

Se aprecia que la mezcla de ésteres de ácido fosfórico puede comprender productos de reacción salina obtenidos al poner en contacto el al menos un carbonato de calcio natural con el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y opcionalmente ácido fosfórico. En tal caso, la mezcla de ésteres de ácido fosfórico comprende preferiblemente productos de reacción salina como una o más sales de calcio, magnesio y/o aluminio de mono-ésteres de ácido fosfórico y una o más sales de calcio, magnesio y/o aluminio de di-ésteres de ácido fosfórico y opcionalmente una o más sales de calcio, magnesio y/o aluminio de ácido fosfórico. Preferiblemente, la mezcla de ésteres de ácido fosfórico comprende productos de reacción salina como una o más sales de calcio y/o magnesio de mono-ésteres de ácido fosfórico y como una o más sales de calcio y/o magnesio de di-ésteres de ácido fosfórico y opcionalmente una o más sales de calcio y/o magnesio de ácido fosfórico.

En una realización de la presente invención, el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y opcionalmente el ácido fosfórico pueden neutralizarse al menos parcialmente con uno o más hidróxidos de un catión mono y/o bi y/o trivalente y/o una o más sales de un ácido débil de un catión mono y/o bi y/o trivalente antes de preparar el al menos un carbonato de calcio natural tratado en superficie. El uno o más hidróxidos de un catión bi y/o trivalente pueden seleccionarse entre $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ y sus mezclas.

Adicionalmente o alternativamente, si el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y opcionalmente el ácido fosfórico se neutralizan al menos parcialmente con uno o más hidróxidos y/o una o más sales de un ácido débil de un catión monovalente, la cantidad de cationes monovalentes es preferiblemente ≤ 10% molar, basado en la suma molar de grupos ácidos en el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y opcionalmente el ácido fosfórico, el uno o más hidróxidos y/o la una o más sales de un ácido débil de un catión monovalente para neutralizar puede seleccionarse entre LiOH, NaOH, KOH, Na_2CO_3, Li_2CO_3, K_2CO_3 y sus mezclas.

En una realización de la presente invención, los cationes bivalentes empleados para la neutralización parcial del uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y el ácido fosfórico opcional derivan de sales de ácidos débiles de tales cationes, preferiblemente de carbonatos y/o boratos, como carbonato de calcio.

La expresión "ácido débil" en el sentido de la presente solicitud de patente se refiere a un ácido BrØnsted-Lowry, es decir un suministrador de iones H_3O^+, que presenta un pK_a de >2, preferiblemente de 4 a 7.

Según esto, la mezcla de ésteres de ácido fosfórico de la capa de tratamiento puede comprender adicionalmente productos de reacción salina tal como una o más sales de calcio y/o magnesio de mono-ésteres de ácido fosfórico o una o más sales de calcio y/o magnesio de di-ésteres de ácido fosfórico y opcionalmente una o más sales de calcio y/o magnesio de ácido fosfórico. Adicionalmente o alternativamente, la mezcla de ésteres de ácido fosfórico de la capa de tratamiento comprende adicionalmente productos de reacción salina como una o más sales de aluminio de mono-ésteres de ácido fosfórico y una o más sales de aluminio de di-éster de ácido fosfórico y opcionalmente una o más sales de aluminio de ácido fosfórico. Adicionalmente o alternativamente, la mezcla de ésteres de ácido fosfórico de la capa de tratamiento comprende adicionalmente productos de reacción salina como una o más sales de litio de mono-ésteres de ácido fosfórico y una o más sales de litio de di-éster de ácido fosfórico y opcionalmente una o más sales de litio de ácido fosfórico. Adicionalmente o alternativamente, la mezcla de ésteres de ácido fosfórico de la capa de tratamiento comprende adicionalmente productos de reacción salina como una o más sales de sodio de mono-ésteres de ácido fosfórico y una o más sales de sodio de di-éster de ácido fosfórico y opcionalmente una o más sales de sodio de ácido fosfórico. Adicionalmente o alternativamente, la mezcla de ésteres de ácido fosfórico de la capa de tratamiento comprende adicionalmente productos de reacción salina como una o más sales de potasio de mono-ésteres de ácido fosfórico y una o más sales de potasio de di-éster de ácido fosfórico y opcionalmente una o más sales de potasio de ácido fosfórico.

Si el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o el uno más di-ésteres de ácido fosfórico y opcionalmente el ácido fosfórico se neutralizan al menos parcialmente con uno o más hidróxidos y/o una o más sales de un ácido débil de un catión monovalente, la capa de tratamiento y/o la mezcla de ésteres de ácido fosfórico comprende preferiblemente una cantidad de cationes monovalentes de ≤ 10% molar, basado en la suma molar de grupos ácidos en el uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y opcionalmente el ácido fosfórico.

En una realización de la presente invención, la mezcla de ésteres de ácido fosfórico de la capa de tratamiento puede comprender adicionalmente agentes de tratamiento superficial que no corresponden con el uno o más mono-ésteres

de ácido fosfórico, uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y el uno o más tri-ésteres de ácido fosfórico opcionales y/o ácido fosfórico de la presente invención.

En una realización, la relación molar del uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico a sus productos de reacción salina es de 99.9:0.1 a 0.1:99.9, preferiblemente de 70:30 a 90:10.

La expresión “relación molar del uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico a sus productos de reacción salina” en el sentido de la presente invención se refiere a la suma del peso molecular de las moléculas de mono-éster de ácido fosfórico y/o la suma del peso molecular de las moléculas de di-éster de ácido fosfórico a la suma del peso molecular de las moléculas de mono-éster de ácido fosfórico en sus productos de reacción salina y/o la suma de las moléculas de di-éster de ácido fosfórico en sus productos de reacción salina.

Los métodos para preparar el carbonato de calcio natural de superficie tratada tratado con al menos una mezcla de ésteres de ácido fosfórico y compuestos adecuados para revestimiento se describen p.ej. en el documento EP 2 770 017 A1, que se incorpora así en este texto como referencia.

Según otra realización de la presente invención, el carbonato de calcio natural de superficie tratada comprende una capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural, donde la capa de tratamiento comprende al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado y sus productos de reacción salina.

Por ejemplo, la capa de tratamiento comprende un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C4 a C24 y/o productos de reacción salina.

La expresión “productos de reacción salina” del ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado en el sentido de la presente invención se refiere a productos obtenidos al poner en contacto el al menos un carbonato de calcio natural con el al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado. Dichos productos de reacción se forman entre al menos una parte del un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado aplicado y moléculas reactivas localizadas en la superficie del al menos un carbonato de calcio natural.

El ácido carboxílico alifático en el sentido de la presente invención puede seleccionarse entre uno o más ácidos carboxílicos alicíclicos y/o saturados, insaturados, de cadena ramificada, de cadena lineal. Preferiblemente, el ácido carboxílico alifático es un ácido monocarboxílico, es decir el ácido carboxílico alifático se caracteriza por que un único grupo carboxilo está presente. Dicho grupo carboxilo se sitúa al final del esqueleto carbonado.

En una realización de la presente invención, el ácido carboxílico alifático lineal o ramificado se selecciona entre ácidos carboxílicos no ramificados saturados, es decir el ácido carboxílico alifático se selecciona preferiblemente entre el grupo de ácidos carboxílicos que consisten en ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido heneicosílico, ácido behénico, ácido tricosílico, ácido lignocérico y sus mezclas.

En otra realización de la presente invención, el ácido carboxílico alifático lineal o ramificado se selecciona entre el grupo que consiste en ácido octanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico y sus mezclas. Preferiblemente, el ácido carboxílico alifático lineal o ramificado se selecciona entre el grupo que consiste en ácido octanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y sus mezclas.

Por ejemplo, el ácido carboxílico alifático lineal o ramificado es ácido octanoico o ácido esteárico. Preferiblemente, el ácido carboxílico alifático lineal o ramificado es ácido esteárico.

En una realización, la relación molar del al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado a su(s) producto(s) de reacción salina(s) es de 99.9:0.1 a 0.1:99.9, preferiblemente de 70:30 a 90:10.

La expresión “relación molar del al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado a su(s) producto(s) de reacción salina(s)” en el sentido de la presente invención se refiere a la suma del peso molecular del ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado a la suma del peso molecular del ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado en los productos de reacción salina.

Según otra realización de la presente invención, el carbonato de calcio de superficie tratada comprende una capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural, donde la capa de tratamiento comprende al menos un aldehído alifático y/o sus productos de reacción salina.

A este respecto, el al menos un aldehído alifático representa un agente de tratamiento superficial y puede seleccionarse entre cualquier aldehído alifático saturado o insaturado, sustituido o no-sustituido, lineal, ramificado o alicíclico. Dicho aldehído se elige preferiblemente de modo que el número de átomos de carbono sea mayor o igual a 6 y más preferiblemente mayor o igual a 8. Además, dicho aldehído tiene generalmente un número de átomos de

carbono que es menor o igual a 14, preferiblemente menor o igual a 12 y más preferiblemente menor o igual a 10. En una realización preferida, el número de átomos de carbono del aldehído alifático está entre 6 y 14, preferiblemente entre 6 y 12 y más preferiblemente entre 6 y 10.

En otra realización preferida, el al menos un aldehído alifático se elige preferiblemente de modo que el número de átomos de carbono esté entre 6 y 12, más preferiblemente entre 6 y 9, y lo más preferiblemente 8 y 9.

El aldehído alifático puede seleccionarse entre el grupo de aldehídos alifáticos que consisten en hexanal, (E)-2-hexenal, (Z)-2-hexenal, (E)-3-hexenal, (Z)-3-hexenal, (E)-4-hexenal, (Z)-4-hexenal, 5-hexenal, heptanal, (E)-2-heptenal, (Z)-2-heptenal, (E)-3-heptenal, (Z)-3-heptenal, (E)-4-heptenal, (Z)-4-heptenal, (E)-5-heptenal, (Z)-5-heptenal, 6-heptenal, octanal, (E)-2-octenal, (Z)-2-octenal, (E)-3-octenal, (Z)-3-octenal, (E)-4-octenal, (Z)-4-octenal, (E)-5-octenal, (Z)-5-octenal, (E)-6-octenal, (Z)-6-octenal, 7-octenal, nonanal, (E)-2-nonenal, (Z)-2-nonenal, (E)-3-nonenal, (Z)-3-nonenal, (E)-4-nonenal, (Z)-4-nonenal, (E)-5-nonenal, (Z)-5-nonenal, (E)-6-nonenal, (Z)-6-nonenal, (E)-6-nonenal, (Z)-6-nonenal, (E)-7-nonenal, (Z)-7-nonenal, 8-nonenal, decanal, (E)-2-decenal, (Z)-2-decenal, (E)-3-decenal, (Z)-3-decenal, (E)-4-decenal, (Z)-4-decenal, (E)-5-decenal, (Z)-5-decenal, (E)-6-decenal, (Z)-6-decenal, (E)-7-decenal, (Z)-7-decenal, (E)-8-decenal, (Z)-8-decenal, 9-decenal, undecanal, (E)-2-undecenal, (Z)-2-undecenal, (E)-3-undecenal, (Z)-3-undecenal, (E)-4-undecenal, (Z)-4-undecenal, (E)-5-undecenal, (Z)-5-undecenal, (E)-6-undecenal, (Z)-6-undecenal, (E)-7-undecenal, (Z)-7-undecenal, (E)-8-undecenal, (Z)-8-undecenal, (E)-9-undecenal, (Z)-9-undecenal, 10-undecenal, dodecanal, (E)-2-dodecenal, (Z)-2-dodecenal, (E)-3-dodecenal, (Z)-3-dodecenal, (E)-4-dodecenal, (Z)-4-dodecenal, (E)-5-dodecenal, (Z)-5-dodecenal, (E)-6-dodecenal, (Z)-6-dodecenal, (E)-7-dodecenal, (Z)-7-dodecenal, (E)-8-dodecenal, (Z)-8-dodecenal, (E)-9-dodecenal, (Z)-9-dodecenal, (E)-10-dodecenal, (Z)-10-dodecenal, 11-dodecenal, tridecanal, (E)-2-tridecenal, (Z)-2-tridecenal, (E)-3-tridecenal, (Z)-3-tridecenal, (E)-4-tridecenal, (Z)-4-tridecenal, (E)-5-tridecenal, (Z)-5-tridecenal, (E)-6-tridecenal, (Z)-6-tridecenal, (E)-7-tridecenal, (Z)-7-tridecenal, (E)-8-tridecenal, (Z)-8-tridecenal, (E)-9-tridecenal, (Z)-9-tridecenal, (E)-10-tridecenal, (Z)-10-tridecenal, (E)-11-tridecenal, (Z)-11-tridecenal, 12-tridecenal, butadecanal, (E)-2-butadecenal, (Z)-2-butadecenal, (E)-3-butadecenal, (Z)-3-butadecenal, (E)-4-butadecenal, (Z)-4-butadecenal, (E)-5-butadecenal, (Z)-5-butadecenal, (E)-6-butadecenal, (Z)-6-butadecenal, (E)-7-butadecenal, (Z)-7-butadecenal, (E)-8-butadecenal, (Z)-8-butadecenal, (E)-9-butadecenal, (Z)-9-butadecenal, (E)-10-butadecenal, (Z)-10-butadecenal, (E)-11-butadecenal, (Z)-11-butadecenal, (E)-12-butadecenal, (Z)-12-butadecenal, 13-butadecenal, y sus mezclas. En una realización preferida, el aldehído alifático se selecciona entre el grupo que consiste en hexanal, (E)-2-hexenal, (Z)-2-hexenal, (E)-3-hexenal, (Z)-3-hexenal, (E)-4-hexenal, (Z)-4-hexenal, 5-hexenal, heptanal, (E)-2-heptenal, (Z)-2-heptenal, (E)-3-heptenal, (Z)-3-heptenal, (E)-4-heptenal, (Z)-4-heptenal, (E)-5-heptenal, (Z)-5-heptenal, 6-heptenal, octanal, (E)-2-octenal, (Z)-2-octenal, (E)-3-octenal, (Z)-3-octenal, (E)-4-octenal, (Z)-4-octenal, (E)-5-octenal, (Z)-5-octenal, (E)-6-octenal, (Z)-6-octenal, 7-octenal, nonanal, (E)-2-nonenal, (Z)-2-nonenal, (E)-3-nonenal, (Z)-3-nonenal, (E)-4-nonenal, (Z)-4-nonenal, (E)-5-nonenal, (Z)-5-nonenal, (E)-6-nonenal, (Z)-6-nonenal, (E)-7-nonenal, (Z)-7-nonenal, 8-nonenal y sus mezclas.

En otra realización preferida, el al menos un aldehído alifático es un aldehído alifático saturado. En este caso el aldehído alifático se selecciona entre el grupo que consiste en hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, undecanal, dodecanal, tridecanal, butadecanal y sus mezclas. Preferiblemente, el al menos un aldehído alifático en la forma de un aldehído alifático saturado se selecciona entre el grupo que consiste en hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, undecanal, dodecanal, y sus mezclas. Por ejemplo, el al menos un aldehído alifático en forma de un aldehído alifático saturado se selecciona entre octanal, nonanal y sus mezclas.

Si una mezcla de dos aldehídos alifáticos, p.ej. dos aldehídos alifáticos saturados como octanal y nonanal se usa según la presente invención, la relación en peso de octanal y nonanal es de 70:30 a 30:70 y más preferiblemente de 60:40 a 40:60. En una realización especialmente preferida de la presente invención, la relación en peso de octanal y nonanal es aproximadamente 1:1.

La expresión “productos de reacción salina” del al menos un aldehído alifático en el sentido de la presente invención se refiere a productos obtenidos al poner en contacto el al menos un carbonato de calcio natural con el al menos un aldehído alifático. Dichos productos de reacción se forman entre al menos una parte del al menos un aldehído alifático aplicado y moléculas reactivas localizadas en la superficie del al menos un carbonato de calcio natural.

En una realización, la relación molar del al menos un aldehído alifático a sus producto(s) de reacción salina(s) es de 99.9:0.1 a 0.1:99.9, preferiblemente de 70:30 a 90:10.

La expresión “relación molar del al menos un aldehído alifático a su(s) producto(s) de reacción salina(s)” en el sentido de la presente invención se refiere a la suma del peso molecular del aldehído alifático a la suma del peso molecular del aldehído alifático en los productos de reacción salina.

Los métodos para preparar el carbonato de calcio natural de superficie tratada con al menos un aldehído alifático y compuestos adecuados para revestimiento se describen p.ej. en el documento EP 2 390 285 A1, que se incorpora así en este texto como referencia.

Según otra realización de la presente invención, el carbonato de calcio natural de superficie tratada comprende una capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural, donde la

capa de tratamiento comprende al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente y/o sus productos de reacción salina.

La expresión “anhídrido succínico”, denominado también dihidro-2,5-furandiona, anhídrido de ácido succínico u óxido de succinilo, tiene la fórmula molecular $C_4H_4O_3$ y es el anhídrido de ácido del ácido succínico.

La expresión anhídrido succínico “mono-sustituido” en el sentido de la presente invención se refiere a un anhídrido succínico donde un átomo de hidrógeno está sustituido con otro sustituyente.

La expresión ácido succínico “mono-sustituido” en el sentido de la presente invención se refiere a un ácido succínico donde un átomo de hidrógeno está sustituido con otro sustituyente.

La expresión “productos de reacción salina” del al menos un anhídrido succínico mono-sustituido se refiere a productos obtenidos al poner en contacto el al menos un carbonato de calcio natural con uno o más anhídrido(s) succínico(s) mono-sustituido(s). Dichos productos de reacción salina se forman entre el ácido succínico mono-sustituido que se forma a partir del anhídrido succínico mono-sustituido aplicado y moléculas reactivas localizadas en la superficie del al menos un carbonato de calcio natural. Alternativamente, dichos productos de reacción salina se forman entre el ácido succínico mono-sustituido, que puede estar presente opcionalmente con el al menos un anhídrido succínico mono-sustituido, y moléculas reactivas localizadas en la superficie del al menos un carbonato de calcio natural.

Por ejemplo, la capa de tratamiento sobre la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente y/o sus productos de reacción salina. Más preferiblemente, la de tratamiento sobre la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30, preferiblemente de C3 a C20 y lo más preferiblemente de C4 a C18 en el sustituyente y/o sus productos de reacción salina.

Los métodos para preparar el carbonato de calcio natural tratado con al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente y compuestos adecuados para revestimiento se describen p.ej. en los documentos WO 2016/023937 A1 y EP 2 722 368 A1, que se incorporan así en este texto como referencia.

Según otra realización de la presente invención, el carbonato de calcio natural de superficie tratada comprende una capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural, donde la capa de tratamiento comprende al menos un polidialquilsiloxano.

Los polidialquilsiloxanos preferidos se describen p.ej. en el documento US 2004/0097616 A1. Los más preferidos son polidialquilsiloxanos seleccionados entre el grupo que consiste en polidimetilsiloxano, preferiblemente dimeticona, polidietilsiloxano y polimetilfenilsiloxano y/o sus mezclas.

Por ejemplo, el al menos un polidialquilsiloxano es preferiblemente un polidimetilsiloxano (PDMS).

El al menos polidialquilsiloxano está presente preferiblemente en una cantidad tal que la cantidad total de dicho polidialquilsiloxano sobre al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural es menos de 1000 ppm, más preferiblemente menos de 800 ppm y lo más preferiblemente menos de 600 ppm. Por ejemplo, la cantidad total del polidialquilsiloxano sobre al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural, es de 100 a 1000 ppm, más preferiblemente de 200 a 800 ppm y lo más preferiblemente de 300 a 600 ppm, p.ej. de 400 a 600 ppm.

La capa de tratamiento sobre la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende preferiblemente al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado y sus productos de reacción salina, y/o al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente y/o sus productos de reacción salina.

Más preferiblemente, la capa de tratamiento sobre la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado y sus productos de reacción salina. Lo más preferiblemente, la capa de tratamiento sobre la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende ácido esteárico y sus productos de reacción salina. Por ejemplo, la capa de tratamiento sobre la superficie del al menos un carbonato de calcio natural consiste en ácido esteárico y sus productos de reacción salina.

En una realización, la capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende una mezcla de los materiales anteriores, preferiblemente una mezcla de dos materiales.

Así, una capa de tratamiento posterior" puede estar presente sobre la capa de tratamiento.

Una "capa de tratamiento posterior en el sentido de la presente invención se refiere a una capa, preferiblemente una monocapa de un agente de tratamiento superficial que puede ser diferente de la capa de tratamiento, la "capa de tratamiento posterior se localiza sobre la "capa de tratamiento".

En una realización preferida el tratamiento de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural se lleva a cabo en dos etapas, la primera etapa que comprende un tratamiento con una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o uno o más di-ésteres de ácido fosfórico o al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado o al menos un aldehído alifático o al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente para formar una capa de tratamiento y la segunda etapa que comprende un tratamiento con al menos un polidialquilsiloxano para formar una capa de tratamiento posterior.

En otra realización, el tratamiento de la superficie se lleva a cabo al tratar el al menos un carbonato de calcio natural simultáneamente con una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o uno o más di-ésteres de ácido fosfórico o al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado o al menos un aldehído alifático o al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente y al menos un polidialquilsiloxano para formar una capa de tratamiento posterior.

Además, el tratamiento de la superficie puede llevarse a cabo al tratar el al menos un carbonato de calcio natural primero con un polidialquilsiloxano y posteriormente con una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y/o uno o más di-ésteres de ácido fosfórico o al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado o al menos un aldehído alifático o al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente.

Preferiblemente, la capa de tratamiento posterior comprende al menos un polidialquilsiloxano.

Así, la capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende preferiblemente una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y/o uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y la capa de tratamiento posterior comprende al menos un polidialquilsiloxano.

Alternativamente, la capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado y sus productos de reacción salina y la capa de tratamiento posterior comprende al menos un polidialquilsiloxano.

Alternativamente, la capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende al menos un aldehído alifático y/o sus productos de reacción salina y la capa de tratamiento posterior comprende al menos un polidialquilsiloxano.

Alternativamente, la capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en un anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente y/o sus productos de reacción salina y la capa de tratamiento posterior comprende al menos un polidialquilsiloxano.

Más preferiblemente, la capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende, lo más preferiblemente consiste en, al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado y sus productos de reacción salina o al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente y/o sus productos de reacción salina y la capa de tratamiento posterior comprende, más preferiblemente consiste en, al menos un polidialquilsiloxano. Por ejemplo, la capa de tratamiento sobre al menos una parte de la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende, lo más preferiblemente consiste en, al menos ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado y sus productos de reacción salina y la capa de tratamiento posterior comprende, más preferiblemente consiste en, al menos un polidialquilsiloxano.

Según una realización el(los) producto(s) de reacción salina(s) del éster de ácido fosfórico, la mezcla de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico, el uno o más di-ésteres de ácido fosfórico o el al menos un ácido carboxílico

alifático lineal o ramificado saturado, el al menos un aldehído alifático, o al menos un anhídrido succínico mono-sustituido son una o más de sus sales de calcio y/o magnesio.

Así, se aprecia que el al menos un carbonato de calcio natural de superficie tratada comprende, y preferiblemente consiste en, al menos un carbonato de calcio natural y una capa de tratamiento que comprende

i. una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y/o uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina, y/o

ii. al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado y sus productos de reacción salina, y/o

iii. al menos un aldehído alifático y/o sus productos de reacción salina, y/o

iv. al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente y/o sus productos de reacción salina, y/o

v. al menos un polidialquilsiloxano, y/o

vi. mezclas de los materiales según i. a v..

La capa de tratamiento se forma sobre la superficie de dicho al menos un carbonato de calcio natural.

Se prefiere que el carbonato de calcio natural de superficie tratada comprenda la capa de tratamiento en una cantidad de 0.05 a 2.3% en peso, basado en el peso seco total del al menos un carbonato de calcio natural. Según una realización, el carbonato de calcio natural de superficie tratada comprende la capa de tratamiento en una cantidad de 0.1 a 2.0% en peso, más preferiblemente de 0.1 a 1.9% en peso y lo más preferiblemente de 0.15 a 1.8% en peso, basado en el peso seco total del al menos un carbonato de calcio natural.

La capa de tratamiento se caracteriza preferiblemente por que el peso total de la mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y/o uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina, y/o al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado y sus productos de reacción salina, y/o al menos un aldehído alifático y/o sus productos de reacción salina, y/o al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente y/o sus productos de reacción salina, y/o al menos un polidialquilsiloxano, y/o mezclas de dichos materiales sobre la superficie del carbonato de calcio natural de superficie tratada es de 0.05 a 1% en peso/m^2, más preferiblemente de 0.1 a 0.5%/m^2 en peso y lo más preferiblemente de 0.15 a 0.25%/m^2 en peso del al menos un carbonato de calcio natural.

En una realización de la presente invención, la capa de tratamiento se caracteriza por que el peso total de la mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y/o uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina, y/o al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado y sus productos de reacción salina, y/o al menos un aldehído alifático y/o sus productos de reacción salina, y/o al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente y/o sus productos de reacción salina, y/o al menos un polidialquilsiloxano, y/o mezclas de dichos materiales sobre la superficie del carbonato de calcio natural de superficie tratada es de 0.1 a 5 mg/m^2, más preferiblemente de 0.25 a 4.5 mg/m^2 y lo más preferiblemente de 1.0 a 4.0 mg/m^2 del al menos un carbonato de calcio natural.

Se prefiere que el carbonato de calcio natural de superficie tratada presente preferiblemente una temperatura de inicio de compuestos volátiles ≥ 250ºC. Por ejemplo, el carbonato de calcio natural de superficie tratada una temperatura de inicio de compuestos volátiles ≥ 260ºC o ≥ 270ºC. En una realización, el carbonato de calcio natural de superficie tratada presenta temperatura de inicio de compuestos volátiles de 250ºC a 400ºC, preferiblemente de 260ºC a 400ºC y lo más preferiblemente de 270ºC a 400ºC.

Adicionalmente o alternativamente, el carbonato de calcio natural de superficie tratada presenta compuestos volátiles totales entre 25 y 350ºC o menos de 0.25% en masa, y preferiblemente de menos de 0.23% en masa, p.ej. de 0.04 a 0.21% en masa, preferiblemente de 0.08 a 0.15% en masa, más preferiblemente de 0.1 a 0.12% en masa.

Además, el carbonato de calcio natural de superficie tratada presenta una baja susceptibilidad a absorber agua. Se prefiere que la susceptibilidad a absorber agua del carbonato de calcio natural de superficie tratada sea tal que su nivel de humedad de superficie total es menos de 1 mg/g de carbonato de calcio natural seco, a una temperatura de aproximadamente +23ºC (± 2ºC). Por ejemplo, el carbonato de calcio natural de superficie tratada tiene una susceptibilidad a absorber agua de 0.1 a 3.0 mg/g, más preferiblemente de 0.2 a 2.5 mg/g y lo más preferiblemente de 0.2 a 2.0 mg/g de carbonato de calcio natural seco después de una temperatura de +23ºC (± 2ºC).

Con el fin de conseguir una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa tenga una baja densidad, es decir de ≤ 0.72 g/cm^3, a opacidad alta, la al menos una capa de la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa comprende el al menos un carbonato de calcio natural en una cantidad que va de 5.0 a 21.0% en peso, basado en el peso total de la capa.

Según una realización, la al menos una capa de la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa comprende el al menos un carbonato de calcio natural en una cantidad que va de 7.0 a 18.0% en peso y preferiblemente de 8.0 a 16.0% en peso, basado en el peso total de la capa.

Según otro aspecto de la presente invención, el al menos un carbonato de calcio natural descrito anteriormente se usa como agente de cavitación en una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa que tiene una densidad de ≤ 0.72 g/cm^3.

Película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa

Según la presente invención, se proporciona una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, donde al menos una capa de la película comprende al menos un polipropileno en una cantidad que va de 79.0 a 95.0% en peso y al menos un carbonato de calcio natural en una cantidad que va de 5.0 a 21.0% en peso, basado en el peso total de la capa, donde el al menos un carbonato de calcio natural tiene un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.2 μm a 8.0 μm.

Se aprecia que la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa presenta especialmente una baja densidad. Así, la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, tiene una densidad de ≤ 0.72 g/cm^3, preferiblemente de ≤ 0.70 g/cm^3, más preferiblemente de ≤ 0.68 g/cm^3, aún más preferiblemente de ≤ 0.65 g/cm^3, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0.40 a 0.65 g/cm^3 y lo más preferiblemente de 0.50 a 0.65 g/cm^3. Por ejemplo, la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, tiene una densidad de < 0.62 g/cm^3, incluso más preferiblemente en el intervalo de ≥ 0.4 y < 0.62 g/cm^3.

Otra ventaja de la presente invención es que la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa presenta especialmente una alta opacidad. Se aprecia que la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, tiene una opacidad de ≥ 40%, preferiblemente de ≥ 55%, incluso más preferiblemente de ≥ 60% y lo más preferiblemente de ≥ 65%.

La película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, es ventajosa ya que tiene una densidad especialmente baja con una apariencia altamente opaca.

Así, se prefiere que la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural tenga una densidad de ≤ 0.72 g/cm^3, preferiblemente de ≤ 0.70 g/cm^3, más preferiblemente de ≤ 0.68 g/cm^3, aún más preferiblemente de ≤ 0.65 g/cm^3, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0.40 a 0.65 g/cm^3 y lo más preferiblemente de 0.50 a 0.65 g/cm^3, p.ej. en el intervalo entre ≥ 0.4 y < 0.62 g/cm^3, y una opacidad de ≥ 0.40%, preferiblemente de ≥ 55%, incluso más preferiblemente de ≥ 60% y lo más preferiblemente de ≥ 65%.

Según una realización, el espesor medio de la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, es de 3.2 a 500 μm, preferiblemente de 4 a 400 μm, más preferiblemente de 5 a 300 μm y lo más preferiblemente de 6 a 250 μm, p. ej. de 8 a 150 μm.

Según una realización, la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, tiene un espesor medio de 3.2 a 500 μm, preferiblemente de 4 a 400 μm, más preferiblemente de 5 a 300 μm y lo más preferiblemente de 6 a 250 μm, p. ej. de 8 a 150 μm, y una densidad de ≤ 0.72 g/cm^3, preferiblemente de ≤ 0.70 g/cm^3, más preferiblemente de ≤ 0.68 g/cm^3, aún más preferiblemente de ≤ 0.65 g/cm^3, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0.40 a 0.65 g/cm^3 y lo más preferiblemente de 0.50 a 0.65 g/cm^3, p.ej. en el intervalo entre ≥ 0.4 y < 0.62 g/cm^3.

Se aprecia que la película de polipropileno orientado biaxialmente es una película mono o multicapa.

En el caso de una película de polipropileno orientado biaxialmente multicapa, la película consiste en dos o más capas como dos a diez capas, preferiblemente tres capas, que son adyacentes la una a la otra. Si la película multicapa es una película de tres capas, la película tiene preferiblemente la estructura A-B-C o A-B-C de película. En la película multicapa, la capa núcleo es preferiblemente hueca, es decir la capa que comprende el al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural. En una realización, la película multicapa comprende una capa barrera que se localiza entre las dos capas adyacentes. La “capa barrera” en el sentido de la presente solicitud

de patente se refiere a una barrera de difusión, p.ej. una barrera de oxígeno y/o vapor de agua y/o gas, que se usa para proteger los productos embalados de las diversas influencias externas.

La capa barrera puede ser de cualquier material conocido en la técnica que sea adecuado para este propósito. Por ejemplo, la capa barrera puede ser un capa de aluminio, capa de Al_2O_3, capa de SiO_x, capa de etilen-vinilalcohol, capa de poli(alcohol vinílico), o capa de cloruro de polivinilideno y sus mezclas.

Se aprecia que el espesor medio de la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende el al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, puede variar dentro de un amplio intervalo dependiendo del producto a producir.

Por ejemplo, la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, es preferiblemente de espesor mayor que las capas individuales, es decir las capas que no contienen el al menos un polipropileno y/o al menos un carbonato de calcio natural. Alternativamente, la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural tiene aproximadamente el mismo espesor que las otras capas juntas, es decir las capas que no contienen el al menos un polipropileno y/o al menos un carbonato de calcio natural, preferiblemente el al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural.

Preferiblemente, la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, tiene un espesor medio de 3.2 a 500 μm, preferiblemente de 4 a 400 μm, más preferiblemente de 5 a 300 μm y lo más preferiblemente de 6 a 250 μm, p. ej. de 8 a 150 μm.

Si no se indica lo contrario, las propiedades mecánicas y ópticas descritas en este texto se refieren a una capa o película que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural preparada según la sección de ejemplos expuesta en este texto a continuación, es decir usando un estirador de laboratorio biaxial (Marco para tensar de laboratorio Model Maxi Grip 750S Bi-axial, de Dr. Collin GmbH, Alemania) bajo las condiciones descritas. Se aprecia así, que los resultados para una capa o película que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural preparada bajo diferentes condiciones puede desviarse de las propiedades mecánicas y ópticas descritas en este texto.

Además, la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, es ventajosa ya que las propiedades mecánicas de la película, especialmente la capa, se mantiene en un nivel alto.

Por ejemplo, a una densidad de ≤ 0.72 g/cm^3, preferiblemente de ≤ 0.70 g/cm^3, más preferiblemente de ≤ 0.68 g/cm^3, aún más preferiblemente de ≤ 0.65 g/cm^3, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0.40 a 0.65 g/cm^3 y lo más preferiblemente de 0.50 a 0.65 g/cm^3, p.ej. en el intervalo entre ≥ 0.4 y < 0.62 g/cm^3, la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, tiene una resistencia a la tracción en la dirección de la máquina y transversal, medida según la norma ISO 527-3, en el intervalo de 70 a 200 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 75 a 190 MPa y lo más preferiblemente en el intervalo de 80 a 180 MPa. Se aprecia que los valores para la resistencia a la tracción en la dirección de la máquina y transversal no difieren significativamente si el procedimiento de estiramiento se lleva a cabo simultáneamente.

En una realización, a una densidad de ≤ 0.72 g/cm^3, preferiblemente de ≤ 0.70 g/cm^3, más preferiblemente de ≤ 0.68 g/cm^3, aún más preferiblemente de ≤ 0.65 g/cm^3, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0.40 a 0.65 g/cm^3 y lo más preferiblemente de 0.50 a 0.65 g/cm^3, p.ej. en el intervalo entre ≥ 0.4 y < 0.62 g/cm^3, la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, tiene un módulo de elasticidad en la dirección de la máquina y transversal, medido según la norma ISO 527-3, en el intervalo de 1000 a 5000 MPa, más preferiblemente en el intervalo de 1100 a 4500 MPa y lo más preferiblemente en el intervalo de 1200 a 4000 MPa. Se aprecia que los valores del módulo de elasticidad en la dirección de la máquina y transversal no difieren significativamente si el procedimiento de estiramiento se lleva a cabo simultáneamente.

En una realización, a una densidad de ≤ 0.72 g/cm^3, preferiblemente de ≤ 0.70 g/cm^3, más preferiblemente de ≤ 0.68 g/cm^3, aún más preferiblemente de ≤ 0.65 g/cm^3, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0.40 a 0.65 g/cm^3 y lo más preferiblemente de 0.50 a 0.65 g/cm^3, p.ej. en el intervalo entre ≥ 0.4 y < 0.62 g/cm^3, la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, tiene una elongación máxima hasta la rotura en la dirección de la máquina y transversal, medida según la norma ISO 527-3, en el intervalo de 18 a 90%, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 80% y lo más preferiblemente en el intervalo de 22 a 70%. Se aprecia que los valores de la elongación hasta la rotura en la dirección de la máquina y transversal no difieren significativamente si el procedimiento de estiramiento se lleva a cabo simultáneamente.

Además, se aprecia que la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, es microporosa y tiene buenas

propiedades ópticas. La microporosidad y las buenas propiedades ópticas pueden deducirse de los siguientes datos que conciernen la proporción de transmisión de vapor de agua (WVTR por sus siglas en inglés) y p.ej. L*.

Los términos “microporoso” o “microporosidad” se refieren a una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, que permite fluir a los vapores o gases entre ellos de modo que sean transpirables o tengan transpirabilidad mientras al mismo tiempo inhiben o paran el flujo de líquidos entre ellos.

La microporosidad de la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, puede medirse mediante su relación de transmisión de vapor de agua. Según una realización la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, tiene una transmisión de vapor de agua (WVTR) por debajo de 100 g/(m^2.día), preferiblemente de 15 a 100 g/(m^2.día), medido con un dispositivo de medición Lussy L80-5000 según la norma ASTM E398.

Según una realización, la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, tiene preferiblemente a una densidad de ≤ 0.72 g/cm^3, preferiblemente de ≤ 0.70 g/cm^3, más preferiblemente de ≤ 0.68 g/cm^3, aún más preferiblemente de ≤ 0.65 g/cm^3, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0.40 a 0.65 g/cm^3 y lo más preferiblemente de 0.50 a 0.65 g/cm^3, p.ej. en el intervalo entre ≥ 0.4 y < 0.62 g/cm^3, tiene un L*, según la norma DIN 6174, de 60 a 100, preferiblemente de 70 a 100 y lo más preferiblemente de 80 a 98.

Según una realización la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa puede comprender adicionalmente al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que comprende un agente de cavitación, un antioxidante, un secuestrador de ácido, un auxiliar de procesamiento, un aditivo antiestático, un auxiliar de la extrusión, un agente nucleante, un estabilizador de luz, un abrillantador óptico, un tinte azul, un agente antibloqueo, un pigmento blanco y sus mezclas, que se dispersa(n) en al menos un polipropileno.

La capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa comprende el al menos un aditivo en una cantidad que va de 0.1 a 30.0% en peso, preferiblemente de 2.0 a 25.0% en peso, más preferiblemente de 4.0 a 22.0% en peso, incluso más preferiblemente de 5.0 a 20.0% en peso, aún más preferiblemente de 6.0 a 17% en peso, y lo más preferiblemente de 8.0 a 15.0% en peso, basado en el peso total de la capa.

En una realización, la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa comprende el al menos un aditivo en una cantidad que está por debajo de la cantidad del al menos un carbonato de calcio natural. Por ejemplo, la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa comprende el al menos un aditivo en una cantidad que es al menos 20% en peso, más preferiblemente al menos 30% en peso y lo más preferiblemente al menos 50% en peso, basado en el peso total del al menos un carbonato de calcio natural, por debajo de la cantidad del al menos un carbonato de calcio natural.

Así, si la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa comprende al menos un aditivo, el al menos un aditivo está presente preferiblemente en la misma capa como el al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural. Dependiendo de la función del aditivo puede estar presente en la capa externa, p.ej. agentes estabilizadores de UV o agentes antibloqueo.

Se aprecia que la presencia de un agente de cavitación adicional en la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa es ventajosa ya que mejora adicionalmente la formación de huecos durante la preparación de la película o capa. Sin embargo, cuando el agente de cavitación adicional es uno polimérico como poli(tereftalato de butileno) (PBT) típicamente no ayuda a aumentar la apariencia de opacidad de la película o capa.

Los agentes de cavitación que pueden usarse se seleccionan entre un agente de cavitación polimérico, preferiblemente un polímero termoplástico, más preferiblemente reticulado con un agente de reticulación, seleccionado entre el grupo que consiste en una policetona, una polisulfona, un fluoropolímero, preferible politetrafluoroetileno, un poliacetal, un ionómero, una resina acrílica, preferiblemente polimetilmetacrilato, una resina de poliestireno, un poliuretano, una poliamida, un policarbonato, un poliacrilonitrilo, un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno), y una resina copolimerizada y sus mezclas, y/o un agente de cavitación inorgánico, preferiblemente seleccionado entre cargas inorgánicas (diferentes del al menos un carbonato de calcio natural), pigmentos, microesferas sólidas, microesferas huecas, metales, y sus mezclas.

Se observa que el agente de cavitación polimérico no es soluble en el al menos un polipropileno. Así, el al menos un polipropileno forma una fase continua, es decir una matriz, y disperso en ella está el polímero termoplástico, es decir forma una fase dispersa.

La expresión “diferente del al menos un carbonato de calcio natural” se refiere a una carga inorgánica que difiere en el tipo o tamaño medio de partícula d_{50} del al menos un carbonato de calcio natural. Así, se aprecia que la carga inorgánica puede ser también un carbonato de calcio natural que tiene un tamaño medio de partícula d_{50} de < 3.2 μm, p.ej. entre ≥ 0.5 y < 3.2 μm.

Preferiblemente, la carga inorgánica diferente del al menos un carbonato de calcio natural se selecciona entre el grupo que consiste en alúmina, sílice, dióxido de titanio, sales de metales alcalinos, como carbonato de bario, sulfato de calcio, sulfato de bario y sus mezclas.

El tamaño medio de partícula d_{50} de la carga inorgánica diferente del al menos un carbonato de calcio natural está preferiblemente por debajo del tamaño medio de partícula d_{50} del al menos un carbonato de calcio natural. Así, la carga inorgánica diferente del al menos un carbonato de calcio natural puede tener un tamaño medio de partícula d_{50} en el intervalo de 0.5 μm a < 3.2 μm, preferiblemente de 0.5 μm a 2.5 μm, más preferiblemente de 0.5 μm a 1.8 μm, y lo más preferiblemente de 0.6 μm a 1.8 μm.

En una realización, la carga inorgánica diferente del al menos un carbonato de calcio natural se selecciona entre el grupo que consiste en talco, alúmina, sílice, sales de metales alcalinos, como carbonato de bario, sulfato de calcio, sulfato de bario y sus mezclas. En esta realización, la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa está así preferiblemente libre de dióxido de titanio.

Preferiblemente, las microesferas sólidas o las microesferas huecas pueden prepararse de vidrio o cerámica.

Adicionalmente o alternativamente, la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa puede comprender adicionalmente aditivos que se usan típicamente como aditivos en las películas a producir. Ventajosamente, se añaden enseguida al polímero o la mezcla de polímeros antes de fundir. Alternativamente, dichos aditivos pueden añadirse a la preparación maestra.

Por ejemplo, la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa comprende al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en un antioxidante, un secuestrador de ácido, un auxiliar de procedimiento, un aditivo antiestático, un auxiliar de la extrusión, un agente nucleante, un estabilizador de luz, un abrillantador óptico, un tinte azul, un agente antibloqueo, un pigmento blanco y sus mezclas.

Los antioxidantes adecuados para las películas de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa son mezclas de antioxidantes fenólicos y fosfito, como Lowinox BOPP 415 (Addivant, Waldkraiburg, Alemania), ALBlend 925P (SI Group, Pratteln Suiza).

Se aprecia que los estabilizadores de luz que son estabilizadores de UV o absorbentes de UV son compuestos químicos que pueden intervenir en los procesos físicos y químicos de la degradación inducida por la luz. El negro carbón y otros pigmentos pueden proporcionar algún grado de protección frente a los efectos adversos de la luz, pero estas sustancias son inadecuadas para películas blancas ya que conducen a la decoloración o cambio de color. Los únicos aditivos adecuados para películas blancas son compuestos orgánicos u organometálicos que no dan, o solamente un nivel extremadamente bajo de, color o cambio de color a la película a estabilizar. Los estabilizadores de luz que son adecuados estabilizadores de UV absorben al menos 70%, preferiblemente 80%, particularmente preferiblemente 90%, de la luz UV en el intervalo de longitud de onda de 180 a 380 nm, preferiblemente de 280 a 350 nm. Aquellos que son particularmente adecuados son aquellos, que en el intervalo de temperatura de 260 a 300ºC, son térmicamente estables, es decir no descomponen y no causan emisión de gasees. Los ejemplos de estabilizadores de luz que son adecuados estabilizadores de UV son 2-hidroxibenzofenonas, 2-hidroxibenzotriazoles, compuestos organíquel, ésteres salicílicos, derivados del éster cinámico, monobenzoatos de resorcinol, oxanilidas, ésteres hidroxibenzoicos, aminas estéricamente impedidas y triazinas, preferiblemente 2-hidroxibenzotriazoles y triazinas. Más preferiblemente, el estabilizador de luz se selecciona entre benzotriazoles y/o benzofenonas. Los ejemplos de benzotriazoles y/o benzofenonas adecuados se describen en el documento US8088848, que se incorpora así en el texto como referencia. Las cantidades de estabilizadores de luz usados son típicamente de 10 a 50000 ppm, preferiblemente de 20 a 30000 ppm, y lo más preferiblemente de 50 a 25000 ppm, basado en el peso total de la película, preferiblemente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural.

Un aditivo adicional presente en la película, preferiblemente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, si se desea es un abrillantador óptico. Los abrillantadores ópticos según la invención son capaces de absorber radiación UV en el intervalo de longitud de onda de 360 a 380 nm y de emitir ésta de nuevo como luz visible, de mayor longitud de onda azul-ultravioleta. Los abrillantadores ópticos adecuados son bisbenzoxazoles, fenilcumarinas y bis-estearilbifenilos, en particular fenil-cumarina, y particularmente preferiblemente triazina-fenil-cumarina (Tinopal®, BSAF, Ludwigshafen, Alemania). Las cantidades de los abrillantadores ópticos usados son típicamente de 10 a 50000 ppm, preferiblemente de 20 a 30000 ppm, y lo más preferiblemente de 50 a 25000 ppm, basado en el peso total de la película, preferiblemente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural.

Los pigmentos blancos adecuados son preferiblemente dióxido de titanio, sulfato de bario, carbonato de calcio, caolín y sílice, y se da preferencia a dióxido de titanio y sulfato de bario. Las partículas de dióxido de titanio pueden estar compuestas de anatasa o de brookita o de rutilo, preferiblemente de manera predominante de rutilo, que tiene un poder de ocultamiento mayor que la anatasa. En una realización preferida, el 95% en peso de las partículas de dióxido de titanio son rutilo. El tamaño medio de partícula en peso d_{50} del pigmento blanco está típicamente por debajo del tamaño medio de partícula en peso d_{50} del al menos un carbonato de calcio natural y así el pigmento blanco no actúa como agente formador de huecos. Preferiblemente, el tamaño medio de partícula en peso d_{50} del pigmento blanco está en el intervalo de 0.10 a 0.3 μm. La cantidad de pigmento blanco en la película, preferiblemente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, es de manera útil de 0.3 a 25% en peso, basado en el peso total de la película, preferiblemente de la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural.

Adicionalmente o alternativamente, se pueden añadir también tintes azules, preferiblemente tintes azules solubles en polipropileno, a la película, preferiblemente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, si esto es útil. Por ejemplo, los tintes azules que han probado ser satisfactorios se seleccionan entre azul cobalto, azul aguamarina y tintes de antraquinona, en particular azul Sudan 2 (BASF, Ludwigshafen, Alemania). Las cantidades de los tintes azules usados son típicamente de 10 a 10000 ppm, preferiblemente de 20 a 5000 ppm, y lo más preferiblemente de 50 a 1000 ppm, basado en el peso total de la película, preferiblemente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural.

Adicionalmente o alternativamente, se pueden añadir también agentes antibloqueo a la película, preferiblemente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, si es útil. Los agentes antibloqueo típicos son partículas inorgánicas y/u orgánicas, por ejemplo carbonato de calcio diferente del de la capa que comprende al menos un carbonato de calcio natural, sílice amorfa, talco, carbonato de magnesio, carbonato de bario, sulfato de calcio, sulfato de bario, fosfato de litio, fosfato de calcio, fosfato de magnesio, óxido de aluminio, negro carbón, dióxido de titanio, caolín, o partículas de polímero reticulado, por ejemplo poliestireno, acrilato, partículas PMMA, o siliconas reticuladas. La mica muscovita que tiene un tamaño medio de partícula (media pesada) de 4.0 a 12 μm, preferiblemente 6 a 10 μm, es también particularmente adecuada. Como se conoce generalmente, la mica está compuesta de silicatos en forma de plaquitas, cuya relación de aspecto está preferiblemente en el intervalo de 5 a 50. También se pueden elegir como aditivos mezclas de dos o más agentes antibloqueo diferentes o mezclas de agentes antibloqueo que tienen la misma composición pero diferentes tamaños de partícula. Las partículas pueden añadirse directamente o por medio de preparaciones maestras a los polímeros de las capas individuales de la película en las concentraciones ventajosas respectivas durante la extrusión. Los agentes antibloqueo se añaden preferiblemente a la(s) capa(s) externa(s), es decir la capa que está libre del al menos un carbonato de calcio natural. Las cantidades del agente antibloqueo son generalmente de 0.01 a 1% en peso, basado en el peso total de la película, preferiblemente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural.

El agente nucleante puede ser un agente α-nucleante o agente β-nucleante. El agente α-nucleante se selecciona preferiblemente entre el grupo que comprende dibenciliden-sorbitol (p.ej. 1,3:2,4-dibenciliden-sorbitol), derivado de dibenciliden-sorbitol, preferiblemente dimetildibenciliden-sorbitol (p.ej. 1,3:2,4-di(metilbenciliden)sorbitol), o derivados de nonitol sustituidos, como 1,2,3,-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol, polímero de vinilcicloalcano, polímero de vinilalcano, y sus mezclas. Se aprecia que la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural contiene típicamente no más de 2000 ppm, más preferiblemente de 1 a 2000 ppm, más preferiblemente de 5 a 1500 ppm del agente nucleante.

Cualquier antioxidante, secuestrador de ácido, auxiliar de procedimiento, aditivo antiestático y/o auxiliar de la extrusión bien conocidos en la técnica que sean adecuados para el producto a preparar y disponibles comercialmente pueden usarse.

Se aprecia que el al menos un aditivo puede estar presente en la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural. En el caso de una película multicapa, el al menos un aditivo puede estar presente en la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural y/o en al menos una de la(s) capa(s) adicional(es).

La película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa de la presente invención puede producirse mediante cualquier método conocido en la técnica. Según una realización, un procedimiento para producir una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa comprende las etapas de:

a) proporcionar una composición que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, y

b) formar una película a partir de la composición de la etapa a), y

c) estirar la película obtenida en la etapa b) en la dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (TD) en cualquier orden, donde el estiramiento en dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (TD) se lleva

a cabo secuencialmente o simultáneamente, donde el al menos un carbonato de calcio natural tiene un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.2 μm a 8.0 μm.

La composición del al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural proporcionada en la etapa a) del procedimiento puede ser un compuesto obtenido al mezclar y/o amasar el al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural para formar la mezcla. El al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, y, si están presentes, otros aditivos opcionales, pueden mezclarse y/o amasarse mediante el uso de un mezclador adecuado, p.ej. un mezclador Henschel, un super mezclador, un mezclador de tipo tambor o similares. La etapa de formulación de la composición puede hacerse con una extrusora adecuada, preferiblemente en una extrusora de doble tornillo (co-rotativos o contra-rotativos) o con cualquier otro equipo adecuado de formulación de la composición en continuo, p.ej. una co-amasadora en continuo (Buss), un mezclador en continuo (Farrel Pomini), una extrusora de anillo (Extricom) o similares. La masa de polímero en continuo procedente la extrusión se puede granular mediante granulación con placa y troquel (corte en caliente) con granulación bajo agua, granulación excéntrica y granulación de anillo de agua o mediante granulación en hilo (corte en frío) con granulación de hilo bajo agua y convencional para formar la masa de polímero extruido en granulados.

Preferiblemente, la composición del al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural proporcionada en la etapa a) del procedimiento es un compuesto obtenido al mezclar y/o amasar el al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural para formar una mezcla y granular en continuo la mezcla obtenida. Por ejemplo, la granulación en continuo se lleva a cabo bajo agua.

Opcionalmente, la etapa de formulación de la composición puede llevarse a cabo también con un procedimiento discontinuo o por lotes usando un mezclador interno (por lotes), p.ej. un mezclador Banburry (HF Mixing Group) o un mezclador Brabender (Brabender) o similares.

Según una realización, el compuesto comprende el al menos un carbonato de calcio natural en una cantidad de ≤ 30% en peso, preferiblemente de 0.5 a 30% en peso y más preferiblemente de 5 a 30% en peso, basado en el peso total del compuesto.

Según una realización opcional, la composición proporcionada en la etapa a) del procedimiento comprende adicionalmente uno o más aditivos/compuestos descritos anteriormente.

Según una realización, la composición proporcionada en la etapa a) del procedimiento es una preparación maestra. Según una realización preferida, la preparación maestra comprende el al menos un carbonato de calcio natural en una cantidad entre > 30 y 85% en peso, preferiblemente de 35 a 80% en peso y más preferiblemente de 40 a 75% en peso, basado en el peso total de la preparación maestra. La preparación maestra puede estar en forma de pastillas, perlas, o gránulos.

Se aprecia que la preparación maestra puede prepararse mediante el mismo método descrito para el compuesto anterior. Así, la preparación maestra se obtiene preferiblemente al mezclar y/o amasar el al menos un polipropileno y el al menos un carbonato de calcio natural para formar una mezcla. Preferiblemente, la composición del al menos un polipropileno y el al menos un carbonato de calcio natural proporcionada en la etapa a) del procedimiento es una preparación maestra obtenida al mezclar y/o amasar el al menos un polipropileno y el al menos un carbonato de calcio natural para formar una mezcla y granular en continuo la mezcla obtenida.

Se observa que el compuesto difiere de la preparación maestra en que el compuesto no se diluye durante un procesamiento adicional. Es decir, la preparación maestra se diluye durante un procesamiento adicional.

Los inventores de la presente invención descubrieron que el uso del al menos un carbonato de calcio natural de la presente invención en la preparación maestra puede dar como resultado una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa llenado homogéneamente y así dar como resultado una densidad especialmente baja a una alta opacidad.

La preparación maestra se mezcla preferiblemente con el mismo o diferente polipropileno (que se usa como matriz en la preparación maestra) y/o al menos un aditivo descrito anteriormente antes de llevar a cabo la etapa b) del procedimiento. Según una realización preferida, la preparación maestra se mezcla con el mismo polipropileno (que se usa como matriz en la preparación maestra) antes de llevar a cabo la etapa b) del procedimiento.

En una realización, el al menos un aditivo se añade a la preparación maestra.

Alternativamente, la composición que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la etapa a) se obtiene al añadir el al menos un carbonato de calcio natural en el procedimiento de polimerización del al menos un polipropileno. Es decir, la composición que comprende al menos un carbonato de calcio natural de la etapa a) se obtiene al añadir el al menos un carbonato de calcio natural bien antes o durante o después del procedimiento de polimerización del al menos un polipropileno. Por ejemplo, la composición que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la etapa a) se obtiene al añadir el al menos un carbonato de calcio natural bien antes o después, preferiblemente después, del procedimiento de polimerización del al menos un polipropileno. Así, la composición que comprende al menos un polipropileno y al

menos un carbonato de calcio natural de la etapa a) puede proporcionarse lista para usar la composición.

La etapa b) del procedimiento puede llevarse a cabo mediante cualquier técnica bien conocida usada para preparar películas de polímero. Los ejemplos de técnicas adecuadas de extrusión de películas son la extrusión de película soplada o la extrusión de película colada. Preferiblemente, la etapa b) del procedimiento se lleva a cabo mediante extrusión de película colada.

Según esto, la etapa b) del procedimiento es preferiblemente un procedimiento de extrusión.

En un procedimiento de extrusión preferido para formar la película, la composición fundida del al menos un polipropileno y el al menos un carbonato de calcio natural proporcionados en la etapa a) del procedimiento se extruye a través de una boquilla de ranura ancha y, en la forma de una pre-película sustancialmente amorfa, apagada sobre un rodillo de enfriamiento.

En la etapa c) del procedimiento la película obtenida en la etapa b) del procedimiento se estira en la dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (TD) en cualquier orden.

Por ejemplo, la película obtenida en la etapa b) del procedimiento se recalienta y se estira en la dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (TD), o en dirección transversal (TD) y dirección de la máquina (MD), o en dirección de la máquina (MD, en dirección transversal (TD) y de nuevo en dirección de la máquina (MD), y/o dirección transversal (TD). Preferiblemente, la película obtenida en la etapa b) del procedimiento se recalienta y se estira en la dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (TD).

Así, el estiramiento en la etapa c) en la dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (TD) puede llevarse a cabo secuencialmente, simultáneamente o con un procedimiento LISIM (estiramiento simultáneo de motor lineal) o una de sus combinaciones. Preferiblemente, el estiramiento en la etapa c) en la dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (TD) se lleva a cabo secuencialmente.

La etapa c) de estiramiento puede llevarse a cabo mediante cualquier medio conocido en la técnica. Tales métodos y dispositivos para realizar la etapa c) de estiramiento son conocidos en la técnica, por ejemplo los métodos conocidos LISIM o MESIM (estiramiento simultáneo mecánico). Los procedimientos LISIM se describen en detalle en los documentos EP 1112167 y EP 0785858 que se incorpora en este texto como referencia. Se describe un método MESIM en el documento US 2006/0115548, que se incorpora del mismo modo en este texto como referencia. Por ejemplo, el procedimiento de estiramiento biaxial simultáneo puede realizarse mediante una máquina de estiramiento biaxial de tipo lote como el Model Maxi Grip 750S (de Dr. Collin GmbH, Alemania) o el Brückner Karo IV (de Brückner Maschinenbau GmbH & Co. KG, Alemania). Este procedimiento de estiramiento hace la película anisotrópica debido a la orientación molecular.

El primer estiramiento en la dirección de la máquina (MD) puede, si se desea, llevarse a cabo simultáneamente con el estiramiento en la dirección transversal (TD) (estiramiento simultáneo). La película se enfría luego y se termina.

Durante la etapa de estiramiento el polipropileno puede delaminarse en la superficie del al menos un carbonato de calcio natural, por lo cual se forman huecos en la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa.

El estiramiento puede llevarse a cabo en una etapa o en varias etapas. Según una realización la etapa c) del procedimiento se lleva a cabo entre 1 y 10 veces.

El aumento del estiramiento determina la rotura de la película a grandes estiramientos al igual que la transpirabilidad y la transmisión de vapor de agua de la película obtenida, y por ello un aumento del estiramiento excesivamente alto y un aumento del estiramiento excesivamente bajo se evitan de manera deseada. Según una realización, en la etapa c) del procedimiento, la película obtenida en la etapa b) se estira hasta un aumento del estiramiento de 3 a 12 veces, más preferiblemente 4 a 11 veces, lo más preferiblemente 4 a 5 veces en cada dirección.

Preferiblemente, la etapa c) de estiramiento se lleva a cabo de modo que la película obtenida en la etapa b) se estira

a) en la dirección de la máquina (MD) con una relación de estiramiento de 3 a 10, preferiblemente de 4 a 8, y/o

b) en la dirección transversal (TD) con una relación de estiramiento de 4 a 12, preferiblemente de 4 a 11

Según una realización la etapa c) del procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de estiramiento que va de 120 a 180ºC, más preferiblemente de 130 a 160ºC.

En el caso de que la película de polipropileno orientado biaxialmente sea una película de polipropileno orientado biaxialmente multicapa, la película puede prepararse mediante co-extrusión o laminación de las capas antes o después de la etapa c) de estiramiento (laminación por extrusión). Preferiblemente, la película de polipropileno orientado biaxialmente multicapa se prepara al laminar las capas después de la etapa c) de estiramiento. En una realización, se introduce una capa barrera entre las capas de la película de polipropileno orientado biaxialmente multicapa. Por ejemplo, la película de polipropileno orientado biaxialmente multicapa comprende un capa de aluminio, capa de Al_2O_3, capa de SiO_x, capa de etilen-vinilalcohol, capa de poli(alcohol vinílico), capa de cloruro de

polivinilideno y sus mezclas que se localiza(n) entre dos capas adyacentes. Así, la película de polipropileno orientado biaxialmente puede prepararse al añadir una capa barrera en la etapa de laminación.

Los inventores de la presente invención descubrieron que la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa según la presente invención, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, tiene baja densidad, especialmente la densidad está por debajo de la densidad conseguida típicamente para películas o capas orientadas biaxialmente usando carbonato de calcio que tiene un tamaño medio de partícula d_{50} de < 3.2 μm como agentes de cavitación. Además, la película de polipropileno orientado biaxialmente, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, tiene una apariencia opaca, especialmente la densidad está por debajo de la densidad conseguida típicamente para películas o capas orientadas biaxialmente usando carbonato de calcio que tiene un tamaño medio de partícula d_{50} de < 3.2 μm como agentes de cavitación. Además, la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa, especialmente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, proporciona buenas propiedades mecánicas como resistencia a la tracción, elongación hasta la rotura o módulo de elasticidad y otras propiedades ópticas.

La película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa según la presente invención puede usarse en muchas aplicaciones diferentes. Según una realización, la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa se usa en envoltorio de flores, envoltorio de cigarrillos, envoltorio de CD, películas retráctiles, películas de liberación, películas retorcidas, películas mates, películas de condensadores no eléctricos, embalajes de alimentos, embalajes flexibles, envoltorios de caramelos, artículos de higiene, etiquetas, textiles, productos de papelería, álbumes de fotos, sobres, ventanas, catálogos, manuales, bolsas para embalar, mapas, cintas de audio/vídeo, cintas industriales, preferiblemente cintas piezosensibles, cintas para sellar cajas, cintas para enmascarar, catálogos de folletos laminados metalizados, laminaciones de impresión, cajas de cartón, cajas de cosméticos, menús de restaurantes, artículos eléctricos como protecciones de cables y condensadores.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo que comprende la película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa según la presente invención, donde el artículo se selecciona entre el grupo que consiste en envoltorio de flores, envoltorio de cigarrillos, envoltorio de CD, películas retráctiles, películas de liberación, películas retorcidas, películas mates, películas de condensadores no eléctricos, embalajes de alimentos, embalajes flexibles, envoltorios de caramelos, artículos de higiene, etiquetas, textiles, productos de papelería, álbumes de fotos, sobres, ventanas, catálogos, manuales, bolsas para embalar, mapas, cintas de audio/vídeo, cintas industriales, preferiblemente cintas piezosensibles, cintas para sellar cajas, cintas para enmascarar, catálogos de folletos laminados metalizados, laminaciones de impresión, cajas de cartón, cajas de cosméticos, menús de restaurantes, artículos eléctricos como protecciones de cables y condensadores.

El alcance e interés de la invención se entenderán mejor basados en los ejemplos siguientes que pretenden ilustrar ciertas realizaciones de la presente invención y no son limitativos.

Ejemplos

1 Métodos de medida y materiales

A continuación, se describen métodos de medida y materiales implementados en los ejemplos

MFR

Índice de fluidez en masa fundida MFR (por sus siglas en inglés) se mide según la norma ISO 1133 (230ºC, 2.16 kg de carga)

MVR

Índice de fluidez en volumen fundido MVR (por sus siglas en inglés) se mide según la norma ISO 1133 (250ºC, 2.16 kg de carga)

Temperatura de cristalización T_c

La temperatura de cristalización se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) sobre un equipo Mettler-Toledo “Polymer DSC (Mettler-Toledo (Schweiz), GmbH, Suiza). La curva de cristalización se obtuvo durante escaneos de enfriamiento y calentamiento a 10ºC/min entre 30ºC y 225ºC. Las temperaturas de cristalización se tomaron como el pico de endotermas y exotermas.

Tamaño de partícula

La distribución de partícula del material de carga que comprende carbonato de calcio molido no tratado se midió usando un equipo Sedigraph 5120 de la compañía Micromeritics, EE.UU. El método y los instrumentos son conocidos por el experto en la técnica y se usan habitualmente para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. La medición se llevó a cabo en una solución acuosa que comprendía 0.1% en peso de $Na_4P_2O_7$. Las

muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y supersónicos.

Area superficial específica (BET)

A lo largo del presente documento, el área de superficie específica (en m^2/g) del material de carga se determina usando el método BET (usando nitrógeno como gas adsorbente), que es bien conocido por el experto en la técnica (norma ISO 9277:2010).

Contenido en cenizas

El contenido en cenizas en [% en peso] de las preparaciones maestras y películas se determinó mediante incineración de una muestra en un crisol para incineración que se puso en un horno de incineración a 570ºC durante 2h. El contenido en cenizas se midió como la cantidad total de residuos inorgánicos que se mantienen.

Espesor de la película

El espesor de la película se determinó usando un calibre digital Mitutoyo IP 66 (Mitutoyo Europe GmgH, Neuss, Alemania). Los valores medidos se expresan en µm.

Densidad de una película o capa

La densidad se determinó a partir de una pieza de ensayo donde se cortó un área precisa de película (100 mm x 100 mm) y se pesó sobre una balanza analítica. Se determinó un espesor medio de película tomando nueve medidas de espesor distribuidas sobre el total de la superficie de la película. La densidad se calculó y se expresó en [g/cm^3]. También se pudieron calcular el rendimiento medio en m^2/kg y el peso unitario en g/m^2 a partir de esto valores.

Luminosidad Ry

Los valores colorimétricos se midieron usando un espectrómetro Datacolor Elrepho (Datacolor AG, Suiza), Ry se midió según la norma DIN 53163 y las diferencias de color CIELAB L*, a* y b* se determinaron según la norma DIN 6174.

Brillo 60º (20º, 85º)

El brillo se midió a 60º, adicionalmente también a 20º y 85º se pudo medir. Todas las medidas se hicieron según la norma ISO 2813 usando un medidor de brillo en tres ángulos (Byk-Gardner GmbH, Alemania).

Opacidad

Las medidas de opacidad se hicieron según la norma DIN 53146 al medir la blancura de una muestra de película sobre un sustrato negro y blanco usando espectrofotómetro Spectro-Guide Byk-Gardner (Byk-Gardner GmbH, Alemania). La opacidad es la relación de contraste de dos medidas. Las unidades son en % y un material perfectamente opaco tiene un valor de opacidad del 100%.

Transmitancia

La transmitancia de la luz (transparencia) es la relación de luz total transmitida a la cantidad de luz incidente. La transmitancia de la luz se midió usando un equipo para ensayo haze-guard plus (Byk Gardener, Alemania) según la norma ASTM D1003.

Resistencia a la tracción

Las muestras de películas producidas se ensayaron para su comportamiento a la tracción sobre un equipo Zwick/Roell Allround Z020 (Zwick GmbH & Co. KG, Alemania) según la norma ISO 527-3. El ensayo de tracción se realizó sobre muestras tomadas en la dirección de la máquina (MD) y en dirección transversal (TD). Al menos se ensayan cinco muestras por cada formulación y se calculan los valores medios. Se registran el módulo de tracción [MPa], resistencia a la tracción [MPa] y elongación hasta la rotura [%]. El tamaño de la muestra de las muestras de películas es 15 mm x 170 mm y la longitud para ensayar fue 5 cm.

Máxima elongación hasta la rotura

La determinación de la elongación hasta la rotura se realizó según la norma ISO 527-3. La anchura de la muestra de película fue de 15 mm y la longitud de la muestra fue 5 cm.

E-módulo de tracción (módulo de elasticidad)

La determinación del E-módulo de tracción se realizó según la norma ISO 527-3. La anchura de la muestra de película fue de 15 mm y la longitud de la muestra fue 5 cm. El E-módulo corresponde con la inclinación de la curva del ensayo de tracción entre los puntos a 0.02% y 2% de elongación.

Velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR)

El valor de WVTR de las películas de polipropileno se midió con un dispositivo de medición Lyssy L80-5000 (PBI-Dansensor A/S, Dinamarca) según la norma ASTM E398.

2 Materiales

CC1 (inventiva): carbonato de calcio natural molido, comercialmente disponible en Omya International AG, Suiza (d_{50}: 5 µm; d_{98}: 20 µm), de superficie tratada con 0.5% en peso de ácido esteárico (comercialmente disponible en Sigma-Aldrich, Croda) basado en el peso total del carbonato de calcio natural molido. BET: 2.1 m^2/g.

CC2 (inventiva): carbonato de calcio natural molido, comercialmente disponible en Omya International AG, Suiza (d_{50}: 5 µm; d_{98}: 30 µm), sin tratamiento en superficie. BET: 2.1 m^2/g.

CC3 (comparativa): carbonato de calcio natural molido, comercialmente disponible en Omya International AG, Suiza (d_{50}: 3 µm; d_{98}: 12.5 µm), sin tratamiento en superficie. BET: 2 m^2/g.

CC4 (comparativa): carbonato de calcio natural molido, comercialmente disponible en Omya International AG, Suiza (d_{50}: 1.4 µm; d_{98}: 5 µm; contenido de partículas < 1 µm = 28%), de superficie tratada con 0.7% en peso de ácido esteárico (comercialmente disponible en Sigma-Aldrich, Croda) basado en el peso total del carbonato de calcio natural molido. BET: 5.1 m^2/g.

P1 (comparativa): poli(tereftalato de etileno) (PET), Valox 334, comercialmente disponible en Sabic, Holanda, MVR (250ºC/2.16 kg) de 105 cm^3/10 min (norma ISO 1133; según la hoja de datos técnicos).

P2 (comparativa): poli(tereftalato de etileno) (PET), Valox 3104, comercialmente disponible en Sabic, Holanda, MVR (250ºC/2.16 kg) de 40 cm^3/10 min (norma ISO 1133; según la hoja de datos técnicos).

P3 (comparativa): poli(tereftalato de etileno) (PET), Valox 195, comercialmente disponible en Sabic, Holanda, viscosidad del fundido de 82000 mPas (determinado según el método Sabic) (según la hoja de datos técnicos).

PO1 (matriz de polímero): Homopolímero de polipropileno, Dow PP H-358-02, MFR de 2.1 g/10 min (230ºC/2.16 kg), densidad de 0.90 g/cm^3 (según la hoja de datos técnicos), comercialmente disponible en Dow Europe, Suiza.

3 Ejemplos

Ejemplo 1 – Preparación de preparaciones maestras

Las preparaciones maestras de polipropileno que contienen las cargas de carbonato de calcio CC1 a CC4 y los polímeros P1 a P3 y PO1 se prepararon en continuo sobre una amasadora Buss a escala de laboratorio (Buss PR46 de Buss AG, Suiza). Las composiciones y contenidos de las cargas de las preparaciones maestras preparadas se recogen en la Tabla 1 a continuación. El contenido de las cargas se determinó mediante el contenido de cenizas.

Tabla 1: Composición y contenido de las cargas de las preparaciones maestras preparadas

Preparación maestra	Carga o PBT	Contenido de las cargas [% en peso][a)]	Contenido en cenizas [% en peso]
MB1 (inventiva)	CC1	70	68.4
MB2 (inventiva)	CC2	70	69.7
MB3 (comparativa)	CC3	70	69.8
MB4 (comparativa)	CC4	70	68.7
MB5 (comparativa)	P1	70	-
MB6 (comparativa)	P2	70	-
MB7 (comparativa)	P3	70	-

a) se refiere a la cantidad total de carga o PBT o PO1, esto significa 30% en peso de PO1.

Ejemplo 2 – Preparación de películas coladas de polipropileno

Las películas coladas se prepararon sobre una línea de película Collin Laboratory (Dr. Collin GmbH, Alemania) con una extrusora de doble tornillo con un diámetro de matriz en T de 30 mm de ancho y un sistema de recogida, que tenía rodillos de enfriamiento con control de temperatura. Los rodillos de enfriamiento se mantuvieron 20 mm de la

matriz en T para producir una hoja de polipropileno que tenía un espesor de aproximadamente 1500 μm. Las temperaturas de la extrusora y matriz fueron consistentes a lo largo del experimento. La temperatura de la matriz se ajustó a 250ºC; la velocidad de la línea fue 0.8 m/min. La preparación maestra o polímero se mezcló con el polímero neto PO1 para obtener películas coladas con las concentraciones dadas en la Tabla 2.

Tabla 2: Composiciones y propiedades de las películas coladas preparadas

Muestra de película	Preparación maestra o polímero	Contenido de las cargas [% en peso]	Contenido en cenizas [% en peso]
1 (comp.)	no	0	0
2 (inv.)	MB1	15	15.3
3 (inv.)	MB1	20	19.5
4 (inv.)	MB2	15	14.0
5 (inv.)	MB2	20	19.0
6 (comp.)	MB3	15	14.2
7 (comp.)	MB3	20	19.0
8 (comp.)	MB4	15	14.7
9 (comp.)	MB4	20	18.2
10 (comp.)	MB5	6	-
11 (comp.)	MB5	8	-
12 (comp.)	MB6	6	-
13 (comp.)	MB6	8	-
14 (comp.)	MB7	6	-
15 (comp.)	MB7	8	-

Todas las películas mostradas en la Tabla 2 son películas coladas que se produjeron con buena calidad con una buena apariencia visual.

Ejemplo 3 – Preparación de películas de polipropileno estirado biaxialmente

Se usó un estirador biaxial de laboratorio (Marco de estiramiento de laboraotorio Model Maxi Grip 750S Bi-axial, de Dr. Collin, Alemania) para estirar las películas coladas. La película colada con dimensiones de 135 mm x 135 mm y un espesor de película de alrededor 1500 μm (valores exactos dados en la Tabla 2) se sujetó mediante clips 9 x 9 y se calentó mediante un sistema de infrarrojos hasta 135ºC medidos sobre la superficie de la película colada. El tiempo de precalentamiento antes de tirar se fijó a 90 segundos a 145ºC, luego la película se estiró mediante estiramiento simultáneo biaxialmente hasta la relación de estiramiento final con una aceleración de 6000 mm/s^2 x 6000 mm/s^2 resultando una velocidad de 250 mm/s x 250 mm/s. Después de estirar hasta las dimensiones finales, la película se enfrió inmediatamente con aire hasta la temperatura ambiente mediante un ventilador y luego se retiró del estirador. Las películas se estiraron hasta una relación de estiramiento objetivo de 4.6 x 4.6 (360% x 360%). La relación y temperaturas de estiramiento se mantuvieron constantes para todas las muestras.

Las propiedades físicas, ópticas y de barrera de las películas orientadas obtenidas se detallan en la Tabla 3.

Los resultados mostrados en la Tabla 3 confirman que las películas de polipropileno orientado de la invención tienen una buena calidad, una densidad reducida y una alta opacidad. Las películas de la invención tienen también un alto grado de blancura, buenas propiedades de barrera y buenas propiedades mecánicas.

Al comparar los resultados mostrados en la Tabla 3, se puede ver que sorprendentemente se obtiene una densidad de película más baja cuando se usa un carbonato de calcio grueso según la reivindicación 1 (véanse Ejemplos 2 a 5, d_{50}= 5.0 μm), mientras el uso de un carbonato de calcio más fino da como resultado densidades de película mayores (véanse Ejemplos Comparativos 6 y 7, d_{50}= 3.0 μm). Los ejemplos 2 a 5 de la invención muestran densidades de película entre 0.58 y 0.70 g/cm^3 y no son solamente superiores a los Ejemplos Comparativos usando un carbonato

de calcio más fino sino también a los Ejemplos Comparativos usando un agente de cavitación orgánico.

Además, se puede obtener de la Tabla 3 que el espesor de la película y la WVTR son bajo consideración de las desviaciones habituales, para todas las películas aproximadamente los mismos y están dentro de los intervalos habituales para las películas BOPP. También es remarcable la mejora significante de la opacidad cuando se usa un carbonato de calcio de superficie tratada (véanse Ejemplos 2 y 3).

Tabla 3: propiedades físicas, ópticas y de barrera de películas de polipropileno estiradas biaxialmente preparadas

Muestra	Espesor de películas [μm]	Densidad [g/cm^3]	Opacidad [%]	Brillo 60º primer lado [GU]$^{\#}$	Brillo 60º segundo lado [GU]$^{\#}$	Luminosidad Ry [%]	CIE Lab L* [-]	WVTR [g/(m^2.día]
1 (comp.)	36	0.89	13	81	100	2	90	15
2 (inv.)	45	0.61	71	40	42	53	91	20
3 (inv.)	39	0.58	72	26	49	57	92	28
4 (inv.)	30	0.70	43	30	49	32	91	32
5 (inv.)	32	0.61	46	22	50	35	92	39
6 (comp.)	44	0.78	45	24	29	34	92	25
7 (comp.)	31	0.73	54	23	33	42	92	27
8 (comp.)	30	0.91	30	30	32	22	92	19
9 (comp.)	33	0.86	62	25	28	48	92	18
10 (comp.)	38	0.96	22	43	43	15	92	16
11 (comp.)	24	0.89	16	24	31	17	92	25
12 (comp.)	36	0.96	17	50	54	11	92	39
13 (comp.)	36	0.96	16	21	23	13	92	39
14 (comp.)	18	0.86	15	16	23	10	92	35
15 (comp.)	17	0.83	15	10	17	11	93	41

$^{\#}$: unidades de brillo

REIVINDICACIONES

1. Una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa que tiene una densidad de ≤ 0.72 g/cm^3, donde al menos una capa de la película comprende al menos un polipropileno en una cantidad de 79.0 a 95.0% en peso y al menos un carbonato de calcio natural en una cantidad que va de 5.0 a 21.0% en peso, basado en el peso total de la capa, donde el al menos un carbonato de calcio natural tiene un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.2 μm a 8.0 μm.

2. La película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa de la reivindicación 1, donde la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la película comprende

   a) el al menos un polipropileno en una cantidad que va de 82.0 a 93.0% en peso y preferiblemente de 84.0 a 92.0% en peso, basado en el peso total de la capa y/o

   b) el al menos un carbonato de calcio natural en una cantidad que va de 7.0 a 18.0% en peso y preferiblemente de 8.0 a 16.0% en peso, basado en el peso total de la capa.

3. La película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa de la reivindicación 1 ó 2, donde el al menos un polipropileno se selecciona entre el grupo seleccionado entre homopolímeros de propileno, copolímeros aleatorios de propileno, preferiblemente con etileno, terpolímeros, preferiblemente con etileno y buteno, lo más preferiblemente el al menos un polipropileno es un homopolímero de propileno y/o

   el al menos un polipropileno tiene

   a) un índice de fluidez en masa fundida (MFR) determinado según la norma ISO 1133 (230ºC, 2.16 kg) en el intervalo de 0.01 a 20 g/10 min, y lo más preferiblemente de 0.1 a 10 g/10 min, y/o

   b) una densidad determinada según la norma ISO 1183 en el intervalo de 0.880 g/cm^3 a 0.920 g/cm^3 y lo más preferiblemente de 0.890 g/cm^3 a 0.910 g/cm^3.

4. La película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el al menos un carbonato de calcio natural es un carbonato de calcio natural molido, preferiblemente un carbonato de calcio natural molido en húmedo o seco y lo más preferiblemente un carbonato de calcio natural molido en seco, y/o el al menos un carbonato de calcio natural es mármol y/o piedra caliza y/o creta, y/o el al menos un carbonato de calcio natural tiene

   a) un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.5 μm a 8.0 μm, más preferiblemente de 3.5 μm a 7.2 μm y lo más preferiblemente de 4.0 μm a 6.8 μm, y/o

   b) un tamaño de partícula de corte superior d_{98} de ≤ 50.0 μm preferiblemente de ≤ 40.0 μm y lo más preferiblemente de ≤ 35.0 μm, y/o

   c) un área de superficie específica (BET) de 0.5 a 150 m^2/g, preferiblemente de 0.5 a 50 m^2/g, más preferiblemente de 0.5 a 35 m^2/g, y lo más preferiblemente de 0.5 a 15 m^2/g, medida usando nitrógeno y el método BET según la norma ISO 9277.

5. La película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el al menos un carbonato de calcio natural es un carbonato de calcio natural de superficie tratada que comprende una capa de tratamiento sobre la superficie del al menos un carbonato de calcio natural que comprende

   i. una mezcla de ésteres de ácido fosfórico de uno o más mono-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina y/o uno o más di-ésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción salina, y/o

   ii. al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado y sus productos de reacción salina, y/o

   iii. al menos un aldehído alifático y/o sus productos de reacción salina, y/o

   iv. al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente y/o sus productos de reacción salina, y/o

   v. al menos un polidialquilsiloxano, y/o

   vi. mezclas de los materiales según i. a v. y

preferiblemente la capa de tratamiento sobre la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado y sus productos de reacción salina, preferiblemente el al menos un ácido carboxílico alifático lineal o ramificado saturado se selecciona entre el grupo que consiste en ácidos carboxílicos que consisten en ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido laurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido heneicosílico, ácido behénico, ácido tricosílico, ácido lignocérico y sus mezclas, y/o al menos un anhídrido succínico mono-sustituido que consiste en anhídrido succínico mono-sustituido con un grupo seleccionado entre un grupo seleccionado entre un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico que tiene una cantidad total de átomos de carbono de al menos C2 a C30 en el sustituyente y/o sus productos de reacción salina, lo más preferiblemente la capa de tratamiento sobre la superficie del al menos un carbonato de calcio natural comprende ácido esteárico y sus productos de reacción salina.

6. La película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa de la reivindicación 5, donde el carbonato de calcio natural de superficie tratada comprende la capa de tratamiento en una cantidad de 0.05 a 2.3% en peso, preferiblemente de 0.1 a 2.0% en peso, más preferiblemente de 0.1 a 1.9% en peso y lo más preferiblemente de 0.15 a 1.8% en peso, basado en el peso seco total del al menos un carbonato de calcio natural.

7. La película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la película comprende adicionalmente al menos un aditivo seleccionado entre el grupo que comprende un agente de cavitación, especialmente seleccionado entre un agente de cavitación polimérico, preferiblemente un polímero termoplástico, más preferiblemente reticulado con un agente de reticulación, seleccionado entre el grupo que consiste en una policetona, una polisulfona, un fluoropolímero, preferible politetrafluoroetileno, un poliacetal, un ionómero, una resina acrílica, preferiblemente polimetilmetacrilato, una resina de poliestireno, un poliuretano, una poliamida, un policarbonato, un poliacrilonitrilo, un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno), y una resina copolimerizada y sus mezclas, y/o un agente de cavitación inorgánico, preferiblemente seleccionado entre cargas inorgánicas (diferentes del al menos un carbonato de calcio natural), pigmentos, microesferas sólidas, microesferas huecas, metales, y sus mezclas, un antioxidante, un secuestrador de ácido, un auxiliar de procesamiento, un aditivo antiestático, un auxiliar de la extrusión, un agente de nucleante, un estabilizador de luz, un abrillantador óptico, un tinte azul, un agente antibloqueo, un pigmento blanco y sus mezclas, que se dispersa/n en el al menos un polipropileno y preferiblemente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la película comprende al menos un aditivo en una cantidad que va de 0.1 a 30.0% en peso, preferiblemente de 2.0 a 25.0% en peso, más preferiblemente de 4.0 a 22.0% en peso, incluso más preferiblemente de 5.0 a 20.0% en peso, aún más preferiblemente de 6.0 a 17% en peso, y lo más preferiblemente de 8.0 a 15.0% en peso, basado en el peso total de la capa.

8. La película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la película, preferiblemente la capa que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, tiene

   a) una densidad de ≤ 0.70 g/cm^3, preferiblemente de ≤ 0.68 g/cm^3, más preferiblemente de ≤ 0.65 g/cm^3, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0.40 a 0.65 g/cm^3 y lo más preferiblemente de 0.50 a 0.65 g/cm^3, p.ej. en el intervalo entre ≥ 0.4 y < 0.62 g/cm^3, y/o

   b) una opacidad de ≥ 40%, preferiblemente de ≥ 55%, incluso más preferiblemente de ≥ 60% y lo más preferiblemente de ≥ 65%.

9. Procedimiento para producir una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa que comprende las etapas de:

   a) proporcionar una composición que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural, y

   b) formar una película a partir de la composición de la etapa a), y

   c) estirar la película obtenida en la etapa b) en la dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (TD) en cualquier orden, donde el estiramiento en la dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (TD) se lleva a cabo secuencial o simultáneamente, donde el al menos un carbonato de calcio natural tiene un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.2 μm a 8.0 μm.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, donde la composición proporcionada en la etapa a) es una preparación maestra o compuesto obtenido al mezclar y/o amasar el al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural para formar una mezcla y granular en continuo la mezcla obtenida y/o donde la composición proporcionada en la etapa a) es una preparación maestra que comprende el al menos un

carbonato de calcio natural en una cantidad entre > 30 y 85% en peso, preferiblemente de 35 a 80% en peso y más preferiblemente de 40 a 75% en peso, basado en el peso total de la preparación maestra.

11. El procedimiento de la reivindicación 9, donde las etapas a) y b) del procedimiento se llevan a cabo simultáneamente, preferiblemente de modo que el al menos un polipropileno y el al menos un carbonato de calcio natural se añaden directamente en una extrusora para llevar a cabo la etapa b).

12. El procedimiento de la reivindicación 9, donde la composición que comprende al menos un polipropileno y al menos un carbonato de calcio natural de la etapa a) se obtiene al añadir el al menos un carbonato de calcio natural, preferiblemente antes o después, del procedimiento de polimerización del al menos un polipropileno.

13. Uso de al menos un carbonato de calcio natural como agente de cavitación en una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa que tiene una densidad de ≤ 0.72 g/cm^3, donde el al menos un carbonato de calcio natural tiene un tamaño medio de partícula en peso d_{50} de 3.5 μm a 8.0 μm.

14. Artículo que comprende una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el artículo se selecciona entre el grupo que consiste en envoltorio de flores, envoltorio de cigarrillos, envoltorio de CD, películas retráctiles, películas de liberación, películas retorcidas, películas mates, películas de condensadores no eléctricos, embalaje de alimentos, embalajes flexibles, envoltorios de caramelos, artículos de higiene, etiquetas, textiles, productos de papelería, álbumes de fotos, sobres, ventanas, catálogos, manuales, bolsas para embalar, mapas, cintas de audio/vídeo, cintas industriales, preferiblemente cintas piezosensibles, cintas para sellar cajas, cintas para enmascarar, catálogos de folletos laminados metalizados, laminaciones de impresión, cajas de cartón, cajas de cosméticos, menús de restaurantes, artículos eléctricos como protecciones de cables y condensadores.

15. Uso de una película de polipropileno orientado biaxialmente mono o multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en envoltorio de flores, envoltorio de cigarrillos, envoltorio de CD, películas retráctiles, películas de liberación, películas retorcidas, películas mates, películas de condensadores no eléctricos, embalaje de alimentos, embalajes flexibles, envoltorios de caramelos, artículos de higiene, etiquetas, textiles, productos de papelería, álbumes de fotos, sobres, ventanas, catálogos, manuales, bolsas para embalar, mapas, cintas de audio/vídeo, cintas industriales, preferiblemente cintas piezosensibles, cintas para sellar cajas, cintas para enmascarar, catálogos de folletos laminados metalizados, laminaciones de impresión, cajas de cartón, cajas de cosméticos, menús de restaurantes, artículos eléctricos como protecciones de cables y condensadores.