



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 332 210**

51 Int. Cl.:
B32B 27/32 (2006.01)
G09F 3/04 (2006.01)
B29C 55/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01985848 .9**
96 Fecha de presentación : **05.12.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1351823**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.10.2003**

54 Título: **Película para etiquetas con adhesión mejorada.**

30 Prioridad: **06.12.2000 DE 100 60 504**
13.06.2001 DE 101 28 711

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.01.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.01.2010

73 Titular/es: **Treofan Germany GmbH & Co. KG.**
Bergstrasse
66539 Neunkirchen, DE

72 Inventor/es: **Holzer, Susanne;**
Wieners, Gerhard y
Lauer, Albert

74 Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

ES 2 332 210 T3

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

DESCRIPCIÓN

Película para etiquetas con adhesión mejorada.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al uso de una película termoplástica biaxialmente orientada para etiquetas, que tiene una adhesión mejorada a varios materiales, a las etiquetas mismas y a un procedimiento para la producción de las etiquetas.

10 Alimentos y otros artículos son empaquetados con frecuencia en contenedores de paredes rígidas los cuales, tan pronto como durante la producción, son provistos con una etiqueta mediante el método de “etiquetado en el molde”, o “método IML”. En este método, una etiqueta es colocada, usualmente mediante un robot, en el molde abierto de tal forma que el lado (exterior) impreso de la etiqueta está en contacto con la pared del molde, mientras que el lado 15 (interior) no impreso mira hacia el contenedor que será configurado. Se logra una suspensión plana libre de pliegues de la etiqueta en el molde, por ejemplo, mediante un vacío aplicado a perforaciones finas de remoción de aire, siendo las perforaciones sustancialmente selladas por la etiqueta. En forma alternativa, fuerzas electroestáticas entre la etiqueta y el molde anidado, aseguran la deposición plana de la etiqueta.

20 La ventaja del método IML, es que la calidad impresa de las etiquetas producidas por separado es significativamente mejor que la impresión directa de los contenedores. La aplicación de la etiqueta durante la configuración del contenedor, es económica y efectiva. No existe necesidad de adhesivos, papeles o películas de refuerzo revestidas y por lo tanto no es necesario eliminar desperdicios y residuos. El método de etiquetado en el molde se puede combinar con varios procedimientos para la producción de contenedores. Se han propuesto o se han desarrollado ya variantes 25 del método de IML, por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por inyección de pared delgada, moldeo por soplado y termoformación y el moldeo por soplado con estiramiento e inyección de contenedores.

Además se conocen métodos para el etiquetado de contenedores después de su producción o después de su llenado tales como por ejemplo etiquetado por enrollamiento, etiquetado por zonas, etiquetas autoadhesivas y termoetiquetado.

30 El termoetiquetado abarca todos los métodos en los cuales una etiqueta es aplicada a un contenedor bajo la acción de calor. Por ejemplo, el contenedor preconfigurado puede ser calentado en un procedimiento adecuado y la etiqueta presionada sobre la pared del contenedor mediante presión, o con ayuda de brochas o rodillos, de tal forma que sea después unida firmemente al contenedor.

35 En el etiquetado en el molde y el termoetiquetado, la aplicación de la etiqueta libre de burbujas es un requisito importante y al mismo tiempo problemático. Para lograr esto, la superficie interior de la película para etiquetas, es decir, la que mira hacia el contenedor, es con frecuencia estructurada o endurecida para simplificar la salida de aire del espacio entre la etiqueta y la pared del contenedor.

40 En el caso de formas de etiquetas simples, la etiqueta es suministrada usualmente en forma de rollo y cortada el tamaño en la máquina en la cual el contenedor es configurado (cortada en el sitio). Este método es particularmente adecuado en el caso de formas de etiquetas simples, por ejemplo rectangulares, y se usan en particular, en el etiquetado por enrollamiento (WAL) y el etiquetado por zonas de contenedores y botellas esencialmente cilíndricos.

45 En el caso de diseños más complejos, la etiqueta es cortada con frecuencia al tamaño de antemano, apilada en cartuchos, eliminada después de la pila en la máquina de etiquetado y colocada en el molde (método de corte y apilamiento). En este caso, las etiquetas son impresas primero, por ejemplo, mediante el llamado método de desplazamiento de hoja u otros métodos adecuados, y cortadas hasta su forma final directamente después del procedimiento de impresión. Las 50 hojas y etiquetas no impresas e impresas deben ser procesables fácilmente en los pasos individuales del procedimiento de corte de la hoja, impresión, corte de la etiqueta y alimentación para el etiquetado. La hoja y la etiqueta son apiladas y desapiladas. En el procedimiento, las películas deben deslizarse fácilmente contra alguna otra y no deben ser cargadas electrostáticamente. Además de proveer la película para etiquetas con lubricantes y antiestáticos, la estructuración correspondiente de la superficie de la película es por lo tanto necesaria.

55 Para la producción de los contenedores, se hace uso de varios materiales tales como, por ejemplo, polipropileno (PP), polietileno de alta o baja densidad (HD-PE o LD-PE o LLD-PE), poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), tereftalato de polietileno (PET), policarbonato (PC) y, en casos individuales también mezclas de dichos polímeros. Esto da lugar a varios requisitos de los materiales de la etiqueta con respecto a resistencia, extensibilidad, rigidez, 60 brillo/acabado mate y adhesión a la pared del contenedor. Por razones de costo, se usan de preferencia las películas de polipropileno biaxialmente orientadas (películas de BOPP), estas aplicaciones siendo restringidas actualmente a contenedores hechos de polipropileno y polietileno.

65 Las etiquetas de BOPP convencionales se adhieren, incluso a temperaturas elevadas, muy poco a los otros materiales del contenedor mencionados. No es posible aplicar etiquetas hechas de película de BOPP a contenedores hechos de PET, PS, PC, o PVC, mediante métodos de etiquetado en el molde o termoetiquetado. En particular, hasta ahora no ha sido posible usar películas de BOPP en el método de IML de moldeo por inyección sobre poliestireno. Ha sido desafortunado usar películas para etiquetas hechas de BOPP en el método de termoetiquetado sobre botellas de PET.

ES 2 332 210 T3

En este caso, tienen que aplicarse adhesivos correspondientes para adherir la etiqueta. A pesar de los grandes intentos por combinar varios materiales de contenedores y varios materiales para etiquetas con los diversos métodos de etiquetado conocidos, la elección de combinaciones útiles continua siendo muy restringida. Hasta ahora no ha sido posible el uso directo de películas de BOPP en el método de IML o de termoetiquetado para el etiquetado de contenedores que no consisten de PP o PE. Para la adhesión de etiquetas de BOPP a PS, PET, PC, PVC, etc, son necesarios adhesivos, revestimientos, lacas o auxiliares similares, siendo necesario aplicar estos subsecuencialmente, es decir, después de la producción de la película, en un caso de procesamiento adicional. Esto hace primeramente que la etiqueta sea más costosa y que a veces tenga un efecto desventajoso sobre las otras propiedades útiles.

La solicitud británica GB 2 223 446, describe una película de BOPP que consiste de por lo menos dos capas, en donde la capa comparativamente más delgada consiste de una mezcla de un material que tiene baja resistencia a la unión de sellado a PVDC, y un material que consiste de un copolímero de un alqueno y un ácido monobásico insaturado o ester del mismo. En modalidades preferidas materiales adecuados que tienen baja resistencia a la unión de sellado a PVDC, son polietilenos de alta y baja densidad y copolímeros adecuados son los copolímeros de etileno con esteres de ácido acrílico en donde, en modalidades particularmente preferidas, estos copolímeros pueden comprender ácidos dibásicos insaturados o anhídricos de los mismos tales como anhídrico maleico, como monómeros adicionales. Copolímeros y terpolímeros correspondientes se han descrito en el documento EP 0 065 898.

De nuevo con relación a la solicitud británica GB 2 223 446, se observo el procedimiento descrito en la presente da como resultado, al usar formulaciones indicadas en la misma, depósitos considerables sobre los rodillos de calentamiento y estiramiento de la unidad de estiramiento longitudinal de una máquina de BOPP secuencial, los cuales son inaceptables para la práctica industrial. Las variaciones dentro de los límites de la enseñanza descrita, no dieron ventaja alguna o solo una ligera ventaja con respecto a la cantidad y velocidad de la acumulación del revestimiento sobre el rodillo, u otras propiedades útiles fueron afectadas en forma adversa.

El objetivo de la presente invención, fue proveer una película de poliolefina biaxialmente orientada que sea económica y se pueda usar en forma diversa como película para etiquetas. En particular, la película debería ser aplicable mediante el método de IML o de termoetiquetado, a contenedores hechos de varios materiales tales, como ejemplo, PP, PE, PET, PS, P, PVC, etc, y deberá tener buena adhesión. De hecho, es necesario que la película pueda ser producida sin la formación de depósitos sobre rodillos de la unidad de estiramiento longitudinal. Además, las otras propiedades útiles importante y la apariencia de la película o de la etiqueta producida a partir de la misma, no deberían ser afectadas en forma adversa. En particular, la película debería ser imprimible sobre un lado, y debería ser fácilmente apilable y desafilable en el procedimiento.

Este objetivo se logra mediante el uso de una película de poliolefina de capas múltiples biaxialmente orientada, que comprende una capa de base y por lo menos una capa inferior, en donde esta capa superior interior comprende por lo menos 70% en peso de un copolímero o termopolímero 1 formado por lo menos de una olefina y un ácido carboxílico insaturado o esteres del mismo o anhídricos del mismo, y cuando mucho 30% en peso de un aditivo, en donde los datos de % en peso se basan en cada caso en el peso de la capa superior interior. Las reivindicaciones dependientes indican modalidades preferidas de la invención.

Dentro del alcance de la presente invención, se ha encontrado que la capa superior interior que comprende dichos copolímeros y/o terpolímeros 1, tiene adhesión excelente como una etiqueta a una variedad muy amplia de materiales poliméricos partir de los cuales los contenedores son usualmente configurados. De esta manera es posible, por primera vez, poner al alcance un material que, se pueda usar igualmente con éxito para el etiquetado de contenedores hechos de PP o PE o PVC o PET o PC o PS, mediante el método de termoetiquetado o de etiquetado en el molde. Se ha encontrado en la presente que una pequeña cantidad de un aditivo en la capa superior interior que comprende copolímero o termopolímero 1, previene la formación de depósitos sobre los rodillos durante la producción de la película y al mismo tiempo, las propiedades deseadas de adhesión buena y diversa de la película no se deterioran durante su uso como una etiqueta de IML o termoetiquetado. En particular se ha observado que una capa superior formada solo del copolímero o termopolímero 1 se adhiere a los rodillos, o forma depósitos durante la producción de la película, de tal forma que el manejo del material en el procedimiento de la película es virtualmente imposible.

En forma sorprendente, la película de conformidad con la invención, durante el uso de la misma como etiqueta en los métodos de etiquetado en el molde y termoetiquetado, exhibe propiedades de adhesión excelentes, no solo a contenedores hechos de PP y PE. La película se puede aplicar también extremadamente bien como una etiqueta a contenedores hechos de PS, PVC, PC, y PET, sin que sean necesarios otros adhesivos, lacas, revestimientos u otros materiales auxiliares. Durante el uso de conformidad con la invención como película para etiquetas en los métodos de termoetiquetado o etiquetado de IML, se encuentra muy buena adhesión entre la etiqueta y contenedor. De esta manera, un material que se puede usar en un ancho hasta ahora imposible para una variedad muy amplia de materiales de contenedores, se pone ahora a la mano por vez primera. Esto tiene ventajas logísticas considerables.

Debido a estas propiedades particulares, esta película se puede usar no solo para el etiquetado de contenedores hechos de PP, PE, PS, PVC, PC y PET, sino también en una aplicación específica como película de cubierta para contenedores hechos de PP, PE, PS, PVC, PC y PET. Contenedores adecuados son contenedores de cualquier forma deseada tales como, por ejemplo, envases, recipientes, partes de molde, etc. Se han encontrado que la capa superior interna tiene también adhesión muy buena como una cubierta y sella bien los contenedores y de esta manera los protege contra la contaminación. Al mismo tiempo, la película puede ser desprendida del contenedor sin dejar residuo alguno

ES 2 332 210 T3

cuando los contenidos del empaquetamiento son eliminados. Las películas de cubierta conocidas de conformidad con la técnica anterior, después de ser desprendidas del contenedor, dejan con frecuencia películas superficiales blancas tipo filamento en el borde o en la región de estampado o termosellado del contenedor al cual la película ha sido soldada. Estos residuos de la película, que permanecen entonces adhiriéndose al borde del contenedor, pueden interferir con el movimiento de los contenidos del empaque, no pueden ser identificados fácilmente por el consumidor y son por lo tanto inaceptables. Como otra ventaja, se ha encontrado que la película de cubierta se puede aplicar a temperaturas menores de 100°C, de preferencia de 70 a < 100°C, y la buena adhesión se logra ya a estas temperaturas. El borde del contenedor y/o las cintas intermedias, continúan siendo de esta manera dimensionalmente estables.

Se han encontrado además que la película con su capa superior interior, tiene también propiedades de adhesión excelentes a superficies hechas de papel, madera o metal, por ejemplo, aluminio u hojalata. Debido a estas propiedades de adhesión, la película se puede usar en forma ventajosa para otras aplicaciones.

La película se puede usar para laminación a otros sustratos tipo hoja, sin que tenga que aplicarse un adhesivo para la adhesión de la etiqueta al sustrato. Por ejemplo, la película puede ser laminada directamente, con resultados excelentes, con su superficie interior a papel, aluminio y otras películas termoplásticas. Además, la película exhibe sobre la superficie de la capa superior interior adhesión incrementada a adhesivos de sellado en frío, tintas de impresión y diversos revestimientos aplicados después de la producción de la película. En otra aplicación, la película exhibe adhesión mejorada en el caso de metalización mediante deposición de vapor al vacío.

Los factores esenciales para estas buenas propiedades de adhesión, son la estructura y la composición de la capa superior interior de la película. Esta capa superior interior mira hacia el contenedor durante el etiquetado, y forma la unión entre el contenedor y la etiqueta. Para aplicaciones como película de cubierta, la capa superior interior mira hacia el contenedor durante la aplicación de la cubierta, y forma la unión entre la película de cubierta y el contenedor.

Para los propósitos de la presente invención, la capa superior interior es la capa superior que mira hacia el contenedor durante el etiquetado, y forma la unión entre el contenedor y la etiqueta durante el etiquetado. La estructura y composición de la capa superior interior, son los factores esenciales para las propiedades de adhesión buenas y diversas de la etiqueta. Se ha encontrado que la superficie de la capa superior interior tiene aspereza de superficie incrementada, lo cual simplifica el desapilamiento durante el procedimiento de etiquetado, y sustenta la aplicación libre de burbujas. En forma sorprendente, las propiedades de adhesión buenas y diversas, no sin deterioradas por esta aspereza de superficie.

La capa superior interior comprende, como constituyentes que son esenciales para la invención, un copolímero o terpolímero 1 que comprende una olefina y un ácido carboxílico insaturado o ésteres del mismo o anhídros del mismo y un aditivo. Si se desea, la capa superior interior comprende adicionalmente agentes antibloqueo. En general la capa superior interior comprende por lo menos 70% en peso, de preferencia de 80 a 99.5% en peso, en particular de 85% a 99% en peso, del copolímero o terpolímero 1, y cuando mucho 30% en peso, de preferencia de 0.5 a 20% en peso, en particular de 1 a 15% en peso, del aditivo, en cada caso con base en el peso de la capa superior interior.

Copolímeros o terpolímeros 1 adecuados se forman de olefinas y ácidos carboxílicos insaturados o ésteres de los mismos o anhídricos de los mismos, como monómeros. Las olefinas son, por ejemplo, etileno, propileno o 1-buteno y si, se desea, también homólogos superiores tales como, por ejemplo, hexeno y octeno. Los ácidos carboxílicos insaturados incluyen los monocarboxílicos y dicarboxílicos y ésteres o anhídricos de los mismos. Los ácidos carboxílicos insaturados preferidos son ácido acrílico o ácido metacrílico y ésteres de los mismos. En principio, el copolímero o terpolímero 1 se puede formar de diferentes olefinas y diferentes ácidos carboxílicos insaturados o ésteres y anhídricos de los mismos. Son particularmente ventajosos los copolímeros 1 que comprenden etileno y éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico.

Los terpolímeros 1 se forman en general de tres monómeros diferentes (a), (b) y (c). Los monómeros (a) incluyen las olefinas mencionadas anteriormente, los monómeros (b) son ácidos carboxílicos insaturados o ésteres de los mismos y los monómeros (c) son ésteres de ácido carboxílico o anhídricos de ácido carboxílico, que son diferentes de (b). Los monómeros (c) preferidos son ésteres de ácido monocarboxílico insaturado, por ejemplo, metacrilato de glicido, o ácidos dicarboxílicos insaturados, o un anhídrido de los mismos tales como, por ejemplo, ácido maleico o anhídrido maleico. Son particularmente ventajosos los terpolímeros que comprenden (a) etileno, (b) ácido acrílico o ácido metacrílico o ésteres de los mismos, y (c) metacrilato de glicido o anhídrido maleico.

Los ésteres de los ácidos carboxílicos insaturados descritos se derivan de uno o más alcoholes inferiores. Son adecuados, por ejemplo, los ésteres de metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo o tercbutilo.

La composición de los copolímeros o terpolímeros 1 que comprenden los monómeros respectivos, puede variar dentro de los límites que se describen más adelante. Los copolímeros 1 comprenden en general por lo menos 60% en peso, de preferencia de 70 a 97% en peso, de olefina, de preferencia etileno, y cuando mucho 40% en peso, de preferencia de 3 a 30% en peso, de ácidos carboxílicos insaturados, o ésteres de los mismos, de preferencia ácido acrílico o ácido metacrílico o ésteres de los mismos. Los terpolímeros 1 comprenden en general:

(a) de 65 a 96% en peso, de preferencia de 72 a 93% en peso, de olefina, de preferencia etileno, y

ES 2 332 210 T3

(b) de 3 a 34% en peso, de preferencia de 5 a 26% en peso, de ácidos carboxílicos insaturados, o ésteres de los mismos, de preferencia ácido acrílico o ácido metacrílico, o ésteres de los mismos, y

5 (c) de 1 a 10% en peso, de preferencia de 2 a 8% en peso, de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos insaturados, o ésteres de los mismos, o un anhídrido de los mismos, los cuales son diferentes de (b), de preferencia anhídrido maleico o metacrilato de glicido.

10 Los copolímeros o terpolímeros 1 de la capa superior interior descritos anteriormente, tienen en general un punto de fusión de 40 a 120°C, de preferencia de 60 a 100°C. El punto de Vicat (de acuerdo con DIN 53460), está de preferencia en la escala de 30 a 90°C. El índice de flujo de material fundido es en general de 0.1 a 20 g/10 min (190°C, 21.6 N), de preferencia de 0.1 a 15 g/10 min.

15 Como otro componente esencial, la capa superior interior comprende un aditivo en un cantidad de 1 a 30% en peso, con base en el peso de la capa superior interior, de preferencia una cera, de preferencia ceras de polietileno, o parafinas. Las ceras de polietileno son polímeros de bajo peso molecular que se forman esencialmente de unidades de etileno y son parcialmente o altamente cristalinas. Las cadenas poliméricas de las unidades de etileno son moléculas extendidas, las cuales pueden ser ramificadas, predominando las cadenas laterales relativamente cortas. En general las ceras de polietileno se preparan mediante polimerización directa de etileno, si se desea, con el uso de reguladores o mediante despolimerización de polietilenos de pesos moleculares relativamente altos. Las ceras de polietileno tienen
20 de preferencia un peso molecular medio Mn (promedio de en número) de 200 a 5000, de preferencia de 400 a 2000, en particular de preferencia de 400 a 1000, y tienen de preferencia una distribución de peso molecular (polidispersidad) Mw/Mn menor de 3, de preferencia de 1 a 2. El punto de fusión está en general en la escala de 70 a 150°C, de preferencia de 80 a 100°C.

25 Las parafinas incluyen macrocristalinas (ceras de parafina) y parafinas microcristales (microceras). Las parafinas macrocristalinas se obtienen de fracciones de destilado al vacío en el procesamiento de aceites lubricantes. Las parafinas microcristalinas se originan de los residuos de la destilación al vacío y los sedimentos de aceites crudos parafínicos (parafinas de deposición). Las parafinas macrocristalinas consisten predominantemente de n-parafinas que contienen además isoparafinas, naftalenos y compuestos alquilaromáticos, dependiendo del grado de refinación. Las parafinas
30 microcristalinas consisten de una mezcla de hidrocarburos que son predominantemente sólidos a temperatura ambiente. En contraste con la situación en las parafinas macrocristalinas, predominan las isoparafinas y parafinas nafténicas. Las parafinas microcristalinas se diferencian por la presencia de naftenos e isoparafinas altamente ramificadas inhibidoras de la cristalización. Para los propósitos de la invención, son particularmente adecuadas las parafinas que tienen un punto de fusión de 60 a 100°C, de preferencia de 60 a 85°C.

35 En otra modalidad, la capa superior interior puede comprender, como aditivo, uno o más de otros componentes que previenen la formación de depósitos durante la producción de la película, de la misma forma como la cera. La proporción de aditivos de este tipo en general entre 2 y 30% en peso, de preferencia de 3 a 20% en peso, en particular de 3 a 10% en peso, siendo reducida en forma correspondiente la proporción de copolímero o terpolímero I en la composición de la capa superior interior. Aditivos adecuados de este tipo son poliolefinas, poliestireno, poliésteres, poliamidas y resinas de hidrocarburo.

40 Poliolefinas particularmente adecuadas, son las que carecen de monómeros de ácido carboxílico. Se da preferencia particular a las poliolefinas que se describen más adelante como copolímeros y termpolímeros II con relación a la carga superior exterior, en particular polímero de propileno o polietilenos. Polietilenos adecuados son polietilenos lineales y ramificados, por ejemplo, MDPE, VLDPE, LLDPE, LDPE o HDPE.

50 Resinas de hidrocarburo adecuadas son, resinas naturales o sintéticas que tienen un punto de fusión de 80-180°C tales como, por ejemplo, resinas de hidrocarburo, resinas de cetona, colofina, resinas damar, resinas de poliamida y resinas de hidrocarburo alifáticas y aromáticas.

55 En el etiquetado en el molde o termoetiquetado, es particularmente deseable para la aplicación libre de burbujas de la etiqueta, que la superficie interior de la película para etiquetas sea estructurada adecuadamente para simplificar la salida del aire del espacio entre la etiqueta y la pared del contenedor.

Las etiquetas de BOPP convencionales se adhieren, incluso a temperaturas elevadas, muy poco a los otros materiales del contenedor mencionados. No es posible aplicar etiquetas hechas de película de BOPP a contenedores hechos de PET, PS, PC, o PVC, mediante métodos de etiquetado en el molde o termoetiquetado. En particular, hasta ahora no ha sido posible usar películas de BOPP en el método de IML de moldeo por inyección sobre poliestireno. Ha sido
60 desafortunado usar películas para etiquetas hechas de BOPP en el método de termoetiquetado sobre botellas de PET. En este caso, tienen que aplicarse adhesivos correspondientes para adherir la etiqueta. A pesar de los grandes intentos por combinar varios materiales de contenedores y varios materiales para etiquetas con los diversos métodos de etiquetado conocidos, la elección de combinaciones útiles continua siendo muy restringida. Hasta ahora no ha sido posible el uso directo de películas de BOPP en el método de IML o de termoetiquetado para el etiquetado de contenedores que
65 no consisten de PP o PE. Para la adhesión de etiquetas de BOPP a PS, PET, PC, PVC, etc, son necesarios adhesivos, revestimientos, lacas o auxiliares similares, siendo necesario aplicar estos subsecuencialmente, es decir, después de la producción de la película, en un caso de procesamiento adicional. Esto hace primeramente que la etiqueta sea más costosa y que a veces tenga un efecto desventajoso sobre las otras propiedades útiles.

ES 2 332 210 T3

La solicitud británica GB 2 223 446, describe una película de BOPP que consiste de por lo menos dos capas, en donde la capa comparativamente más delgada consiste de una mezcla de un material que tiene baja resistencia a la unión de sellado a PVDC, y un material que consiste de un copolímero de un alqueno y un ácido monobásico insaturado o ester del mismo. En modalidades preferidas materiales adecuados que tienen baja resistencia a la unión de sellado a PVDC, son polietilenos de alta y baja densidad y copolímeros adecuados son los copolímeros de etileno con ester de ácido acrílico en donde, en modalidades particularmente preferidas, estos copolímeros pueden comprender ácidos dibásicos insaturados o anhídricos de los mismos tales como anhídrico maleico, como monómeros adicionales. Copolímeros y terpolímeros correspondientes se han descrito en el documento EP 0 065 898.

De nuevo con relación a la solicitud británica GB 2 223 446, se observo el procedimiento descrito en la presente da como resultado, al usar formulaciones indicadas en la misma, depósitos considerables sobre los rodillos de calentamiento y estiramiento de la unidad de estiramiento longitudinal de una máquina de BOPP secuencial, los cuales son inaceptables para la práctica industrial. Las variaciones dentro de los límites de la enseñanza descrita, no dieron ventaja alguna o solo una ligera ventaja con respecto a la cantidad y velocidad de la acumulación del revestimiento sobre el rodillo, u otras propiedades útiles fueron afectadas en forma adversa.

El objetivo de la presente invención, fue proveer una película de poliolefina biaxialmente orientada que sea económica y se pueda usar en forma diversa como película para etiquetas. En particular, la película debería ser aplicable mediante el método de IML o de termoetiquetado, a contenedores hechos de varios materiales tales, como ejemplo, PP, PE, PET, PS, P, PVC, etc, y deberá tener buena adhesión. De hecho, es necesario que la película pueda ser producida sin la formación de depósitos sobre rodillos de la unidad de estiramiento longitudinal. Además, las otras propiedades útiles importante y la apariencia de la película o de la etiqueta producida a partir de la misma, no deberían ser afectadas en forma adversa. En particular, la película debería ser imprimible sobre un lado, y debería ser fácilmente apilable y desapilable en el procedimiento.

Este objetivo se logra mediante el uso de una película de poliolefina de capas múltiples biaxialmente orientada, que comprende una capa de base y por lo menos una capa inferior, en donde esta capa superior interior comprende por lo menos 70% en peso de un copolímero o termopolímero 1 formado por lo menos de una olefina y un ácido carboxílico insaturado o ester de del mismo o anhídricos del mismo, y cuando mucho 30% en peso de un aditivo, en donde los datos de % en peso se basan en cada caso en el peso de la capa superior interior. Las reivindicaciones dependientes indican modalidades preferidas de la invención.

Dentro del alcance de la presente invención, se ha encontrado que la capa superior interior que comprende dichos copolímeros y/o terpolímeros 1, tiene adhesión excelente como una etiqueta a una variedad muy amplia de materiales poliméricos partir de los cuales los contenedores son usualmente configurados. De esta manera es posible, por primera vez, poner al alcance un material que, se pueda usar igualmente con éxito para el etiquetado de contenedores hechos de PP o PE o PVC o PET o PC o PS, mediante el método de termoetiquetado o de etiquetado en el molde. Se ha encontrado en la presente que una pequeña cantidad de un aditivo en la capa superior interior que comprende copolímero o termopolímero 1, previene la formación de depósitos sobre los rodillos durante la producción de la película y al mismo tiempo, las propiedades deseadas de adhesión buena y diversa de la película no se deterioran durante su uso como una etiqueta de IML o termoetiquetado. En particular se ha observado que una capa superior formada solo del copolímero o termopolímero 1 se adhiere a los rodillos, o forma depósitos durante la producción de la película, de tal forma que el manejo del material en el procedimiento de la película es virtualmente imposible.

En forma sorprendente, la película de conformidad con la invención, durante el uso de la misma como etiqueta en los métodos de etiquetado en el molde y termoetiquetado, exhibe propiedades de adhesión excelentes, no solo a contenedores hechos de PP y PE. La película se puede aplicar también extremadamente bien como una etiqueta a contenedores hechos de PS, PVC, PC, y PET, sin que sean necesarios otros adhesivos, lacas, revestimientos u otros materiales auxiliares. Durante el uso de conformidad con la invención como película para etiquetas en los métodos de termoetiquetado o etiquetado de IML, se encuentra muy buena adhesión entre la etiqueta y contenedor. De esta manera, un material que se puede usar en un ancho hasta ahora imposible para una variedad muy amplia de materiales de contenedores, se pone ahora a la mano por vez primera. Esto tiene ventajas logísticas considerables.

Debido a estas propiedades particulares, esta película se puede usar no solo para el etiquetado de contenedores hechos de PP, PE, PS, PVC, PC y PET, sino también en una aplicación específica como película de cubierta para contenedores hechos de PP, PE, PS, PVC, PC y PET. Contenedores adecuados son contenedores de cualquier forma deseada tales como, por ejemplo, envases, recipientes, partes de moldeo, etc. Se han encontrado que la capa superior interna tiene también adhesión muy buena como una cubierta y sella bien los contenedores y de esta manera los protege contra la contaminación. Al mismo tiempo, la película puede ser desprendida del contenedor sin dejar residuo alguno cuando los contenidos del empaquetamiento son eliminados. Las películas de cubierta conocidas de conformidad con la técnica anterior, después de ser desprendidas del contenedor, dejan con frecuencia películas superficiales blancas tipo filamento en el borde o en la región de estampado o termosellado del contenedor al cual la película ha sido soldada. Estos residuos de la película, que permanecen entonces adhiriéndose al borde del contenedor, pueden interferir con el movimiento de los contenidos del empaque, no pueden ser identificados fácilmente por el consumidor y son por lo tanto inaceptables. Como otra ventaja, se ha encontrado que la película de cubierta se puede aplicar a temperaturas menores de 100°C, de preferencia de 70 a < 100°C, y la buena adhesión se logra ya a estas temperaturas. El borde del contenedor y/o las cintas intermedias, continúan siendo de esta manera dimensionalmente estables.

ES 2 332 210 T3

Se han encontrado además que la película con su capa superior interior, tiene también propiedades de adhesión excelentes a superficies hechas de papel, madera o metal, por ejemplo, aluminio u hojalata. Debido a estas propiedades de adhesión, la película se puede usar en forma ventajosa para otras aplicaciones.

5 La película se puede usar para laminación a otros sustratos tipo hoja, sin que tenga que aplicarse un adhesivo para la adhesión de la etiqueta al sustrato. Por ejemplo, la película puede ser laminada directamente, con resultados excelentes, con su superficie interior a papel, aluminio y otras películas termoplásticas. Además, la película exhibe sobre la superficie de la capa superior interior adhesión incrementada a adhesivos de sellado en frío, tintas de impresión y diversos revestimientos aplicados después de la producción de la película. En otra aplicación, la película exhibe
10 adhesión mejorada en el caso de metalización mediante deposición de vapor al vacío.

Los factores esenciales para estas buenas propiedades de adhesión, son la estructura y la composición de la capa superior interior de la película. Esta capa superior interior mira hacia el contenedor durante el etiquetado, y forma la unión entre el contenedor y la etiqueta. Para aplicaciones como película de cubierta, la capa superior interior mira
15 hacia el contenedor durante la aplicación de la cubierta, y forma la unión entre la película de cubierta y el contenedor.

Para los propósitos de la presente invención, la capa superior interior es la capa superior que mira hacia el contenedor durante el etiquetado, y forma la unión entre el contenedor y la etiqueta durante el etiquetado. La estructura y composición de la capa superior interior, son los factores esenciales para las propiedades de adhesión buenas y diversas de la etiqueta. Se ha encontrado que la superficie de la capa superior interior tiene aspereza de superficie
20 incrementada, lo cual simplifica el desapilamiento durante el procedimiento de etiquetado, y sustenta la aplicación libre de burbujas. En forma sorprendente, las propiedades de adhesión buenas y diversas, no sin deterioradas por esta aspereza de superficie.

25 La capa superior interior comprende, como constituyentes que son esenciales para la invención, un copolímero o terpolímero 1 que comprende una olefina y un ácido carboxílico insaturado o ésteres del mismo o anhídros del mismo y un aditivo. Si se desea, la capa superior interior comprende adicionalmente agentes antibloqueo. En general la capa superior interior comprende por lo menos 70% en peso, de preferencia de 80 a 99.5% en peso, en particular de 85% a 99% en peso, del copolímero o terpolímero 1, y cuando mucho 30% en peso, de preferencia de 0.5 a 20% en peso, en
30 particular de 1 a 15% en peso, del aditivo, en cada caso con base en el peso de la capa superior interior.

Copolímeros o terpolímeros 1 adecuados se forman de olefinas y ácidos carboxílicos insaturados o ésteres de los mismos o anhídricos de los mismos, como monómeros. Las olefinas son, por ejemplo, etileno, propileno o 1-buteno y si, se desea, también homólogos superiores tales como, por ejemplo, hexeno y octeno. Los ácidos carboxílicos insaturados incluyen los monocarboxílicos y dicarboxílicos y ésteres o anhídricos de los mismos. Los ácidos carboxílicos
35 insaturados preferidos son ácido acrílico o ácido metacrílico y ésteres de los mismos. En principio, el copolímero o terpolímero 1 se puede formar de diferentes olefinas y diferentes ácidos carboxílicos insaturados o ésteres y anhídricos de los mismos. Son particularmente ventajosos los copolímeros 1 que comprenden etileno y éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico.

40 Los terpolímeros 1 se forman en general de tres monómeros diferentes (a), (b) y (c). Los monómeros (a) incluyen las olefinas mencionadas anteriormente, los monómeros (b) son ácidos carboxílicos insaturados o ésteres de los mismos y los monómeros (c) son ésteres de ácido carboxílico o anhídricos de ácido carboxílico, que son diferentes de (b). Los monómeros (c) preferidos son ésteres de ácido monocarboxílico insaturado, por ejemplo, metacrilato de
45 glícido, o ácidos dicarboxílicos insaturados, o un anhídrido de los mismos tales como, por ejemplo, ácido maleico o anhídrido maleico. Son particularmente ventajosos los terpolímeros que comprenden (a) etileno, (b) ácido acrílico o ácido metacrílico o ésteres de los mismos, y (c) metacrilato de glícido o anhídrido maleico.

Los ésteres de los ácidos carboxílicos insaturados descritos se derivan de uno o más alcoholes inferiores. Son
50 adecuados, por ejemplo, los ésteres de metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo o tercbutilo.

La composición de los copolímeros o terpolímeros 1 que comprenden los monómeros respectivos, puede variar dentro de los límites que se describen más adelante. Los copolímeros 1 comprenden en general por lo menos 60%
55 en peso, de preferencia de 70 a 97% en peso, de olefina, de preferencia etileno, y cuando mucho 40% en peso, de preferencia de 3 a 30% en peso, de ácidos carboxílicos insaturados, o ésteres de los mismos, de preferencia ácido acrílico o ácido metacrílico o ésteres de los mismos. Los terpolímeros 1 comprenden en general:

(a) de 65 a 96% en peso, de preferencia de 72 a 93% en peso, de olefina, de preferencia etileno, y

60 (b) de 3 a 34% en peso, de preferencia de 5 a 26% en peso, de ácidos carboxílicos insaturados, o ésteres de los mismos, de preferencia ácido acrílico o ácido metacrílico, o ésteres de los mismos, y

(c) de 1 a 10% en peso, de preferencia de 2 a 8% en peso, de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos insaturados, o ésteres de los mismos, o un anhídrido de los mismos, los cuales son diferentes de (b), de preferencia anhídrido maleico
65 o metacrilato de glícido.

Los copolímeros o terpolímeros 1 de la capa superior interior descritos anteriormente, tienen en general un punto de fusión de 40 a 120°C, de preferencia de 60 a 100°C. El punto de Vicat (de acuerdo con DIN 53460), está de preferencia

ES 2 332 210 T3

en la escala de 30 a 90°C. El índice de flujo de material fundido es en general de 0.1 a 20 g/10 min (190°C, 21.6 N), de preferencia de 0.1 a 15 g/10 min.

5 Como otro componente esencial, la capa superior interior comprende un aditivo en un cantidad de 1 a 30% en peso, con base en el peso de la capa superior interior, de preferencia una cera, de preferencia ceras de polietileno, o parafinas. Las ceras de polietileno son polímeros de bajo peso molecular que se forman esencialmente de unidades de etileno y son parcialmente o altamente cristalinas. Las cadenas poliméricas de las unidades de etileno son moléculas extendidas, las cuales pueden ser ramificadas, predominando las cadenas laterales relativamente cortas. En general las ceras de polietileno se preparan mediante polimerización directa de etileno, si se desea, con el uso de reguladores o
10 mediante despolimerización de polietilenos de pesos moleculares relativamente altos. Las ceras de polietileno tienen de preferencia un peso molecular medio Mn (promedio de en número) de 200 a 5000, de preferencia de 400 a 2000, en particular de preferencia de 400 a 1000, y tienen de preferencia una distribución de peso molecular (polidispersidad) Mw/Mn menor de 3, de preferencia de 1 a 2. El punto de fusión está en general en la escala de 70 a 150°C, de preferencia de 80 a 100°C.

15 Las parafinas incluyen macrocristalinas (ceras de parafina) y parafinas microcristales (microceras). Las parafinas macrocristalinas se obtienen de fracciones de destilado al vacío en el procesamiento de aceites lubricantes. Las parafinas microcristalinas se originan de los residuos de la destilación al vacío y los sedimentos de aceites crudos parafínicos (parafinas de deposición). Las parafinas macrocristalinas consisten predominantemente de n-parafinas que contienen además isoparafinas, naftalenos y compuestos alquilaromáticos, dependiendo del grado de refinación. Las parafinas microcristalinas consisten de una mezcla de hidrocarburos que son predominantemente sólidos a temperatura ambiente. En contraste con la situación en las parafinas macrocristalinas, predominan las isoparafinas y parafinas nafténicas. Las parafinas microcristalinas se diferencian por la presencia de naftenos e isoparafinas altamente ramificadas inhibidoras de la cristalización. Para los propósitos de la invención, son particularmente adecuadas las parafinas que tienen
20 un punto de fusión de 60 a 100°C, de preferencia de 60 a 85°C.

En otra modalidad, la capa superior interior puede comprender, como aditivo, uno o más de otros componentes que previenen la formación de depósitos durante la producción de la película, de la misma forma como la cera. La proporción de aditivos de este tipo en general entre 2 y 30% en peso, de preferencia de 3 a 20% en peso, en particular
30 de 3 a 10% en peso, siendo reducida en forma correspondiente la proporción de copolímero o terpolímero I en la composición de la capa superior interior. Aditivos adecuados de este tipo son poliolefinas, poliestireno, poliésteres, poliamidas y resinas de hidrocarburo.

35 Poliolefinas particularmente adecuadas, son las que carecen de monómeros de ácido carboxílico. Se da preferencia particular a las poliolefinas que se describen más adelante como copolímeros y termpolímeros II con relación a la carga superior exterior, en particular polímero de propileno o polietilenos. Polietilenos adecuados son polietilenos lineales y ramificados, por ejemplo, MDPE, VLDPE, LLDPE, LDPE o HDPE.

40 Resinas de hidrocarburo adecuadas son, resinas naturales o sintéticas que tienen un punto de fusión de 80-180°C tales como, por ejemplo, resinas de hidrocarburo, resinas de cetona, colofina, resinas damar, resinas de poliamida y resinas de hidrocarburo alifáticas y aromáticas.

En el etiquetado en el molde o termoetiquetado, es particularmente deseable para la aplicación libre de burbujas de la etiqueta, que la superficie interior de la película para etiquetas sea estructurada adecuadamente para simplificar
45 la salida del aire del espacio entre la etiqueta y la pared del contenedor.

Las etiquetas de BOPP convencionales se adhieren, incluso a temperaturas elevadas, muy poco a los otros materiales del contenedor mencionados. No es posible aplicar etiquetas hechas de película de BOPP a contenedores hechos de PET, PS, PC, o PVC, mediante métodos de etiquetado en el molde o termoetiquetado. En particular, hasta ahora
50 no ha sido posible usar películas de BOPP en el método de IML de moldeo por inyección sobre poliestireno. Ha sido desafortunado usar películas para etiquetas hechas de BOPP en el método de termoetiquetado sobre botellas de PET. En este caso, tienen que aplicarse adhesivos correspondientes para adherir la etiqueta. A pesar de los grandes intentos por combinar varios materiales de contenedores y varios materiales para etiquetas con los diversos métodos de etiquetado conocidos, la elección de combinaciones útiles continua siendo muy restringida. Hasta ahora no ha sido posible
55 el uso directo de películas de BOPP en el método de IML o de termoetiquetado para el etiquetado de contenedores que no consisten de PP o PE. Para la adhesión de etiquetas de BOPP a PS, PET, PC, PVC, etc, son necesarios adhesivos, revestimientos, lacas o auxiliares similares, siendo necesario aplicar estos subsecuencialmente, es decir, después de la producción de la película, en un caso de procesamiento adicional. Esto hace primeramente que la etiqueta sea más costosa y que a veces tenga un efecto desventajoso sobre las otras propiedades útiles.

60 La solicitud británica GB 2 223 446, describe una película de BOPP que consiste de por lo menos dos capas, en donde la capa comparativamente más delgada consiste de una mezcla de un material que tiene baja resistencia a la unión de sellado a PVDC, y un material que consiste de un copolímero de un alqueno y un ácido monobásico insaturado o ester del mismo. En modalidades preferidas materiales adecuados que tienen baja resistencia a la unión de sellado a PVDC, son polietilenos de alta y baja densidad y copolímeros adecuados son los copolímeros de etileno con
65 esteres de ácido acrílico en donde, en modalidades particularmente preferidas, estos copolímeros pueden comprender ácidos dibásicos insaturados o anhídricos de los mismos tales como anhídrico maleico, como monómeros adicionales. Copolímeros y terpolímeros correspondientes se han descrito en el documento EP 0 065 898.

ES 2 332 210 T3

De nuevo con relación a la solicitud británica GB 2 223 446, se observo el procedimiento descrito en la presente da como resultado, al usar formulaciones indicadas en la misma, depósitos considerables sobre los rodillos de calentamiento y estiramiento de la unidad de estiramiento longitudinal de una máquina de BOPP secuencial, los cuales son inaceptables para la práctica industrial. Las variaciones dentro de los límites de la enseñanza descrita, no dieron ventaja alguna o solo una ligera ventaja con respecto a la cantidad y velocidad de la acumulación del revestimiento sobre el rodillo, u otras propiedades útiles fueron afectadas en forma adversa.

El objetivo de la presente invención, fue proveer una película de poliolefina biaxialmente orientada que sea económica y se pueda usar en forma diversa como película para etiquetas. En particular, la película debería ser aplicable mediante el método de IML o de termoetiquetado, a contenedores hechos de varios materiales tales, como ejemplo, PP, PE, PET, PS, Pc, PVC, etc, y deberá tener buena adhesión. De hecho, es necesario que la película pueda ser producida sin la formación de depósitos sobre rodillos de la unidad de estiramiento longitudinal. Además, las otras propiedades útiles importantes y la apariencia de la película o de la etiqueta producida a partir de la misma, no deberían ser afectadas en forma adversa. En particular, la película debería ser imprimible sobre un lado, y debería ser fácilmente apilable y desapilable en el procedimiento.

Este objetivo se logra mediante el uso de una película de poliolefina de capas múltiples biaxialmente orientada, que comprende una capa de base y por lo menos una capa inferior, en donde esta capa superior interior comprende por lo menos 70% en peso de un copolímero o termopolímero 1 formado por lo menos de una olefina y un ácido carboxílico insaturado o esteres del mismo o anhídridos del mismo, y cuando mucho 30% en peso de un aditivo, en donde los datos de % en peso se basan en cada caso en el peso de la capa superior interior. Las reivindicaciones dependientes indican modalidades preferidas de la invención.

Dentro del alcance de la presente invención, se ha encontrado que la capa superior interior que comprende dichos copolímeros y/o terpolímeros 1, tiene adhesión excelente como una etiqueta a una variedad muy amplia de materiales poliméricos partir de los cuales los contenedores son usualmente configurados. De esta manera es posible, por primera vez, poner al alcance un material que, se pueda usar igualmente con éxito para el etiquetado de contenedores hechos de PP o PE o PVC o PET o PC o PS, mediante el método de termoetiquetado o de etiquetado en el molde. Se ha encontrado en la presente que una pequeña cantidad de un aditivo en la capa superior interior que comprende copolímero o termopolímero 1, previene la formación de depósitos sobre los rodillos durante la producción de la película y al mismo tiempo, las propiedades deseadas de adhesión buena y diversa de la película no se deterioran durante su uso como una etiqueta de IML o termoetiquetado. En particular se ha observado que una capa superior formada solo del copolímero o termopolímero 1 se adhiere a los rodillos, o forma depósitos durante la producción de la película, de tal forma que el manejo del material en el procedimiento de la película es virtualmente imposible.

En forma sorprendente, la película de conformidad con la invención, durante el uso de la misma como etiqueta en los métodos de etiquetado en el molde y termoetiquetado, exhibe propiedades de adhesión excelentes, no solo a contenedores hechos de PP y PE. La película se puede aplicar también extremadamente bien como una etiqueta a contenedores hechos de PS, PVC, PC, y PET, sin que sean necesarios otros adhesivos, lacas, revestimientos u otros materiales auxiliares. Durante el uso de conformidad con la invención como película para etiquetas en los métodos de termoetiquetado o etiquetado de IML, se encuentra muy buena adhesión entre la etiqueta y contenedor. De esta manera, un material que se puede usar en un ancho hasta ahora imposible para una variedad muy amplia de materiales de contenedores, se pone ahora a la mano por vez primera. Esto tiene ventajas logísticas considerables.

Debido a estas propiedades particulares, esta película se puede usar no solo para el etiquetado de contenedores hechos de PP, PE, PS, PVC, PC y PET, sino también en una aplicación específica como película de cubierta para contenedores hechos de PP, PE, PS, PVC, PC y PET. Contenedores adecuados son contenedores de cualquier forma deseada tales como, por ejemplo, envases, recipientes, partes de moldeo, etc. Se han encontrado que la capa superior interna tiene también adhesión muy buena como una cubierta y sella bien los contenedores y de esta manera los protege contra la contaminación. Al mismo tiempo, la película puede ser desprendida del contenedor sin dejar residuo alguno cuando los contenidos del empaquetamiento son eliminados. Las películas de cubierta conocidas de conformidad con la técnica anterior, después de ser desprendidas del contenedor, dejan con frecuencia películas superficiales blancas tipo filamento en el borde o en la región de estampado o termosellado del contenedor al cual la película ha sido soldada. Estos residuos de la película, que permanecen entonces adhiriéndose al borde del contenedor, pueden interferir con el movimiento de los contenidos del empaque, no pueden ser identificados fácilmente por el consumidor y son por lo tanto inaceptables. Como otra ventaja, se ha encontrado que la película de cubierta se puede aplicar a temperaturas menores de 100°C, de preferencia de 70 a < 100°C, y la buena adhesión se logra ya a estas temperaturas. El borde del contenedor y/o las cintas intermedias, continúan siendo de esta manera dimensionalmente estables.

Se han encontrado además que la película con su capa superior interior, tiene también propiedades de adhesión excelentes a superficies hechas de papel, madera o metal, por ejemplo, aluminio u hojalata. Debido a estas propiedades de adhesión, la película se puede usar en forma ventajosa para otras aplicaciones.

La película se puede usar para laminación a otros sustratos tipo hoja, sin que tenga que aplicarse un adhesivo para la adhesión de la etiqueta al sustrato. Por ejemplo, la película puede ser laminada directamente, con resultados excelentes, con su superficie interior a papel, aluminio y otras películas termoplásticas. Además, la película exhibe sobre la superficie de la capa superior interior adhesión incrementada a adhesivos de sellado en frío, tintas de impresión

ES 2 332 210 T3

y diversos revestimientos aplicados después de la producción de la película. En otra aplicación, la película exhibe adhesión mejorada en el caso de metalización mediante deposición de vapor al vacío.

5 Los factores esenciales para estas buenas propiedades de adhesión, son la estructura y la composición de la capa superior interior de la película. Esta capa superior interior mira hacia el contenedor durante el etiquetado, y forma la unión entre el contenedor y la etiqueta. Para aplicaciones como película de cubierta, la capa superior interior mira hacia el contenedor durante la aplicación de la cubierta, y forma la unión entre la película de cubierta y el contenedor.

10 Para los propósitos de la presente invención, la capa superior interior es la capa superior que mira hacia el contenedor durante el etiquetado, y forma la unión entre el contenedor y la etiqueta durante el etiquetado. La estructura y composición de la capa superior interior, son los factores esenciales para las propiedades de adhesión buenas y diversas de la etiqueta. Se ha encontrado que la superficie de la capa superior interior tiene aspereza de superficie incrementada, lo cual simplifica el desapilamiento durante el procedimiento de etiquetado, y sustenta la aplicación libre de burbujas. En forma sorprendente, las propiedades de adhesión buenas y diversas, no sin deterioradas por esta
15 aspereza de superficie.

La capa superior interior comprende, como constituyentes que son esenciales para la invención, un copolímero o terpolímero 1 que comprende una olefina y un ácido carboxílico insaturado o esteres del mismo o anhídros del mismo y un aditivo. Si se desea, la capa superior interior comprende adicionalmente agentes antibloqueo. En general la capa superior interior comprende por lo menos 70% en peso, de preferencia de 80 a 99.5% en peso, en particular de 85% a 99% en peso, del copolímero o terpolímero 1, y cuando mucho 30% en peso, de preferencia de 0.5 a 20% en peso, en particular de 1 a 15% en peso, del aditivo, en cada caso con base en el peso de la capa superior interior.

25 Copolímeros o terpolímeros 1 adecuados se forman de olefinas y ácidos carboxílicos insaturados o esteres de los mismos o anhídricos de los mismo, como monómeros. Las olefinas son, por ejemplo, etileno, propileno o 1-buteno y si, se desea, también homólogos superiores tales como, por ejemplo, hexeno y octeto. Los ácidos carboxílicos insaturados incluyen los monocarboxílicos y dicarboxílicos y esteres o anhídricos de los mismos. Los ácidos carboxílicos insaturados preferidos son ácido acrílico o ácido metacrílico y esteres de los mismos. En principio, el copolímero o terpolímero 1 se puede formar de diferentes olefinas y diferentes ácidos carboxílicos insaturados o esteres y anhídricos de los mismos. Son particularmente ventajosos los copolímeros 1 que comprenden etileno y ester de ácido acrílico o
30 ester de ácido metacrílico.

Los terpolímeros 1 se forman en general de tres monómeros diferentes (a), (b) y (c). Los monómeros (a) incluyen las olefinas mencionadas anteriormente, los monómeros (b) son ácidos carboxílicos insaturados o esteres de los mismo y los monómeros (c) son esteres de ácido carboxílico o anhídricos de ácido carboxílico, que son diferentes de (b). Los monómeros (c) preferidos son esteres de ácido monocarboxílico insaturado, por ejemplo, metacrilato de glicido, o ácidos dicarboxílicos insaturados, o un anhídrido de los mismos tales como, por ejemplo, ácido maleico o anhídrido maleico. Son particularmente ventajosos los terpolímeros que comprenden (a) etileno, (b) ácido acrílico o ácido metacrílico o esteres de los mismos, y (c) metacrilato de glicido o anhídrido maleico.

40 Los esteres de los ácidos carboxílicos insaturados descritos se derivan de uno o más alcoholes inferiores. Son adecuados, por ejemplo, los esteres de metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo o tercbutilo.

La composición de los copolímeros o terpolímeros 1 que comprenden los monómeros respectivos, puede variar dentro de los límites que se describen más adelante. Los copolímeros 1 comprenden en general por lo menos 60% en peso, de preferencia de 70 a 97% en peso, de olefina, de preferencia etileno, y cuando mucho 40% en peso, de preferencia de 3 a 30% en peso, de ácidos carboxílicos insaturados, o esteres de los mismos, de preferencia ácido acrílico o ácido metacrílico o esteres de los mismos. Los terpolímeros 1 comprenden en general:

50 (a) de 65 a 96% en peso, de preferencia de 72 a 93% en peso, de olefina, de preferencia etileno, y

(b) de 3 a 34% en peso, de preferencia de 5 a 26% en peso, de ácidos carboxílicos insaturados, o esteres de los mismos, de preferencia ácido acrílico o ácido metacrílico, o esteres de los mismos, y

55 (c) de 1 a 10% en peso, de preferencia de 2 a 8% en peso, de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos insaturados, o esteres de los mismos, o un anhídrido de los mismos, los cuales son diferentes de (b), de preferencia anhídrido maleico o metacrilato de glicido.

60 Los copolímeros o terpolímeros 1 de la capa superior interior descritos anteriormente, tienen en general un punto de fusión de 40 a 120°C, de preferencia de 60 a 100°C. El punto de Vicat (de acuerdo con DIN 53460), está de preferencia en la escala de 30 a 90°C. El índice de flujo de material fundido es en general de 0.1 a 20 g/10 min (190°C, 21.6 N), de preferencia de 0.1 a 15 g/10 min.

65 Como otro componente esencial, la capa superior interior comprende un aditivo en un cantidad de 1 a 30% en peso, con base en el peso de la capa superior interior, de preferencia una cera, de preferencia ceras de polietileno, o parafinas. Las ceras de polietileno son polímeros de bajo peso molecular que se forman esencialmente de unidades de etileno y son parcialmente o altamente cristalinas. Las cadenas poliméricas de las unidades de etileno son moléculas extendidas, las cuales pueden ser ramificadas, predominando las cadenas laterales relativamente cortas. En general las

ES 2 332 210 T3

ceras de polietileno se preparan mediante polimerización directa de etileno, si se desea, con el uso de reguladores o mediante despolimerización de polietilenos de pesos moleculares relativamente altos. Las ceras de polietileno tienen de preferencia un peso molecular medio Mn (promedio de en número) de 200 a 5000, de preferencia de 400 a 2000, en particular de preferencia de 400 a 1000, y tienen de preferencia una distribución de peso molecular (polidispersidad) Mw/Mn menor de 3, de preferencia de 1 a 2. El punto de fusión está en general en la escala de 70 a 150°C, de preferencia de 80 a 100°C.

Las parafinas incluyen macrocristalinas (ceras de parafina) y parafinas microcristales (microceras). Las parafinas macrocristalinas se obtienen de fracciones de destilado al vacío en el procesamiento de aceites lubricantes. Las parafinas microcristalinas se originan de los residuos de la destilación al vacío y los sedimentos de aceites crudos parafínicos (parafinas de deposición). Las parafinas macrocristalinas consisten predominantemente de n-parafinas que contienen además isoparafinas, naftalenos y compuestos alquilaromáticos, dependiendo del grado de refinación. Las parafinas microcristalinas consisten de una mezcla de hidrocarburos que son predominantemente sólidos a temperatura ambiente. En contraste con la situación en las parafinas macrocristalinas, predominan las isoparafinas y parafinas nafténicas. Las parafinas microcristalinas se diferencian por la presencia de naftenos e isoparafinas altamente ramificadas inhibidoras de la cristalización. Para los propósitos de la invención, son particularmente adecuadas las parafinas que tienen un punto de fusión de 60 a 100°C, de preferencia de 60 a 85°C.

En otra modalidad, la capa superior interior puede comprender, como aditivo, uno o más de otros componentes que previenen la formación de depósitos durante la producción de la película, de la misma forma como la cera. La proporción de aditivos de este tipo en general entre 2 y 30% en peso, de preferencia de 3 a 20% en peso, en particular de 3 a 10% en peso, siendo reducida en forma correspondiente la proporción de copolímero o terpolímero I en la composición de la capa superior interior. Aditivos adecuados de este tipo son poliolefinas, poliestireno, poliésteres, poliamidas y resinas de hidrocarburo.

Poliolefinas particularmente adecuadas, son las que carecen de monómeros de ácido carboxílico. Se da preferencia particular a las poliolefinas que se describen más adelante como copolímeros y termpolímeros II con relación a la carga superior exterior, en particular polímero de propileno o polietilenos. Polietilenos adecuados son polietilenos lineales y ramificados, por ejemplo, MDPE, VLDPE, LLDPE, LDPE o HDPE.

Resinas de hidrocarburo adecuadas son, resinas naturales o sintéticas que tienen un punto de fusión de 80-180°C tales como, por ejemplo, resinas de hidrocarburo, resinas de cetona, colofina, resinas damar, resinas de poliamida y resinas de hidrocarburo alifáticas y aromáticas.

En el etiquetado en el molde o termoetiquetado, es particularmente deseable para la aplicación libre de burbujas de la etiqueta, que la superficie interior de la película para etiquetas sea estructurada adecuadamente para simplificar la salida del aire del espacio entre la etiqueta y la pared del contenedor.

REIVINDICACIONES

- 5 1. La película de la etiqueta fabricada en una orientación biaxialmente, multicapa, coextruida, con película de poliolefina de una capa base y al menos una capa promotora de adherencia, donde la capa base y la capa promotora de adherencia son simultáneamente extruidas juntas a través de una boquilla multicapa y subsecuencialmente extendidas biaxialmente, **caracterizada** en que esta capa promotora de adherencia contiene al menos 70% en peso de co- o terpolímero, el cual está hecho de al menos una olefina y ácido carboxílico insaturado o sus esteres o sus anhídridos, y contiene más de 30% en peso de un aditivo, dentro del valor de % por peso relativo a peso de la capa interior cubierta.
- 10 2. La película de la etiqueta de conformidad a la reivindicación 1, **caracterizada** en que el aditivo es cera, preferentemente una cera de polietileno o una parafina macrocristalina (cera parafínica) o cera microcristalina (microcera) con un promedio de peso molecular Mn (número medio) Mn de 200 a 5000, preferentemente 200 a 1000 donde la cera tiene un punto de fusión de 70 a 120°C.
- 15 3. La película de la etiqueta de conformidad a la reivindicación 1 y/o 2, **caracterizado** en que la cera es una cera de polietileno con una proporción de peso medio a número medio Mw/Mn de 1 a 2 donde la cera está contenida en una cantidad de 0.5 a 30% de peso relativo al peso de la capa.
- 20 4. La película de la etiqueta de conformidad a las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas** en que el aditivo es una poliolefina, una resina hidrocarbonada, poliestireno, poliéster o poliamida, preferible un propileno-co- o termopolímero, un polietileno lineal o ramificado de bajo (LLDPE, LDPE), mitad o alta (HDPE) densidad.
- 25 5. La película de la etiqueta de conformidad a una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas** en que la capa promotora de adherencia contiene 70 a 99.5% en peso de co- o terpolímero I.
- 30 6. La película de la etiqueta de conformidad a una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas** en que el copolímero I contiene más de 65% en peso de unidades de olefinas, preferible unidades de etileno y al menos 35% en peso de ácido monocarboxílicos insaturados o sus esteres, preferibles ácido acrílico o ácido metacrílico o sus esteres.
- 35 7. La película de la etiqueta de conformidad a una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas** en que el terpolímero I es retirado junto a:
- 40 (a) 65 a 96% en peso de olefina, preferible etileno y
- (b) 3 a 34% en peso de ácidos carboxílicos insaturados o sus esteres, preferibles ácido acrílico o ácido metacrílico o sus esteres y
- (c) 1 a 10% en peso de ácido mono o dicarboxílicos insaturados diferentes de (b), o sus esteres o sus anhídridos, preferibles ácido maleico anhidro o glicidil metacrilato.
- 45 8. La película de la etiqueta de conformidad a una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados** en que la unidad de ácido carboxílico insaturado (b) es un ester de ácido acrílico, preferible un ácido acrílico metil-, etil-, n-propil, i-propil, n-butyl, sec-butyl, o tert-butyl ester.
- 50 9. La película de la etiqueta de conformidad a una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizados** en que la capa promotora de adherencia contiene agentes antibloqueo, preferibles de 1 a 5% en peso.
- 55 10. La película de la etiqueta de conformidad a una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizados** en que la capa promotora de adherencia contiene un lubricante, preferible ácido euricamida y/o polidimetilsiloxano.
- 60 11. La película de la etiqueta de conformidad a una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** en que la capa promotora de adherencia contiene una mezcla de dos o varios de los aditivos, preferibles ceras en una cantidad de 1 a 10% en peso y HDPE en una cantidad de 1 a 20% en peso.
- 65 12. La película de la etiqueta de conformidad a una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** en que la capa promotora de adherencia ha sido tratada con corona, plasma o llama.
13. La película de la etiqueta de conformidad a una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** en que la película tiene otra capa de adherencia en el lado de la base de la capa opuesta a la capa promotora de adherencia, la cual está hecha de co- y/o terpolímeros II.
14. La película de la etiqueta de conformidad a una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** en que la superficie de la capa exterior cubierta es tratada por una corona, plasma o llama.
- 65 15. La película de la etiqueta de conformidad a una o varias de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** en que la capa exterior cubierta contiene agentes antibloqueo, preferible el SiO₂.

ES 2 332 210 T3

16. La película de la etiqueta de conformidad a una o varias de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** en que un simple o doble lado capa(s) intermedia(s) de polímeros olefínicos es/son adjuntas entre la base y las capas cubiertas.

5 17. La película de la etiqueta de conformidad a la reivindicación 16, **caracterizado** en que la capa intermedia la cual está debajo de la capa promotora de adherencia contiene aditivos, preferible ceras, resinas hidrocarbonada, poliestireno, poliéster o poliamida, lineal o ramificada polietileno de baja (LLDPE, LDPE), medio o alta (HDPE) densidad, y si es necesario, lubricante, agentes antiestáticos y/o agentes antibloqueo.

10 18. La película de la etiqueta de conformidad a una o varias de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado** en que el espesor de la película va de 15 a 150 μm , en particular 25 a 90 μm , donde la capa base está fabricada 40 a 60% del total del espesor.

15 19. La película de la etiqueta de conformidad a una o varias de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** en que la capa base contiene 70 a 99% polímero de propileno, preferible homopolímero de propileno.

20 20. La película de la etiqueta de conformidad a una o varias de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado** en que la capa base opaca contiene llenadores iniciadores de formación de vacuolas, y si es necesario, pigmentos.

25 21. La película de la etiqueta de conformidad a una o varias de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizado** en que la capa base opaca contiene 0.5 a 30% en peso de llenadores iniciadores de formación de vacuolas y/o 1 a 10% en peso en pigmentos.

30 22. La película de la etiqueta de conformidad a una o varias de las reivindicaciones 1 a 21, **caracterizado** en que la capa base contiene lubricante y/o agente antiestático, preferible amina alifática terciaria.

35 23. El método para producir un contenedor etiquetado, **caracterizado** en que la etiqueta de la película en conformidad a una de las reivindicaciones 1 a 22 es adjunta por medios de un método de molde o termoetiquetado de un contenedor, y está orientado a la capa promotora de adherencia del contenedor y forma la superficie opuesta del lado visible del contenedor.

40 24. El método según la reivindicación 23, **caracterizado** porque no se aplica ni adhesivo, ni subcapa ni laminación en la superficie de la capa promotora de adherencia de la etiqueta de la película después de la producción de la etiqueta de la película y antes del etiquetado del envase.

45 25. El método de conformidad a la reivindicación 23, **caracterizado** en que el contenedor está hecho de termoplástico sintético, preferible PP, PE, PS, PET PVC o PC.

50 26. El método de conformidad a la reivindicación 23, 24 y/o 25, **caracterizado** en el método de etiquetado es termoetiquetado -y a una temperatura superior a 50°C, donde el contenedor y/o la etiqueta están a elevada temperatura- la etiqueta con su propia capa promotora de adherencia está adjunta para formar un contenedor, donde la etiqueta es aplicada por medio de presión, rodillos o cepillos.

55 27. El método para la fabricación de un compuesto multicapa, **caracterizado** en una orientación biaxialmente, multicapa, coextruida, con película poliolefina laminada o cubierta contra un substrato de papel, donde la película de poliolefina se compone de una capa base y al menos de una capa promotora de adherencia, donde la capa base y la capa promotora de adherencia son simultáneamente extruidas a través de una boquilla multicapa y subsecuentemente extendidas biaxialmente, **caracterizadas** en que la capa promotora de adherencia contiene al menos 70% en peso de un co- o terpolímero el cual se compone de al menos una olefina y ácido carboxílico insaturado o sus esteres o sus anhídridos, y contiene al menos 30% en peso de un aditivo donde el valor en % en peso se refiere al peso de la capa promotora de adherencia.

60

65

70