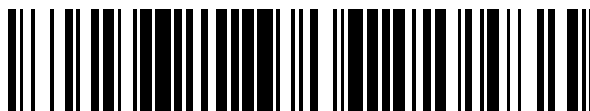


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 725**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**G09G 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2007 E 07798486 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 2049333**

54 Título: **Material para etiquetas orientado en la dirección longitudinal que se puede conformar y cortar con troquel y etiquetas y proceso para su preparación**

30 Prioridad:

**14.06.2006 US 804757 P**

**28.08.2006 US 823684 P**

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

**21.03.2013**

73 Titular/es:

**AVERY DENNISON CORPORATION (100.0%)  
150 NORTH ORANGE GROVE BOULEVARD  
PASADENA, CA 91103-3596, US**

72 Inventor/es:

**DAMMAN, SEBASTIAAN, BERNARDUS y  
SCHUT, JOHANNES**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 398 725 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**

Material para etiquetas orientado en la dirección longitudinal que se puede conformar y cortar con troquel y etiquetas y proceso para su preparación

Referencia a solicitudes relacionadas

- 5 Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud provisional de Estados Unidos número de serie 60/804.757 presentada el 14 de junio de 2006 y de la solicitud provisional de Estados Unidos número de serie 60/823.684 presentada el 28 de agosto de 2006. Ambas solicitudes provisionales se incorporan en su totalidad en la presente memoria como referencia.

Campo de la invención

- 10 Esta invención se refiere a materiales para etiquetas que se pueden conformar, imprimir y cortar con troquel y a un proceso para preparar dichos materiales para etiquetas y a etiquetas cortadas con troquel. Más particularmente, la invención se refiere a materiales para etiquetas que se pueden cortar con troquel e imprimir y contienen un adhesivo y son útiles para preparar etiquetas, y a etiquetas cortadas con troquel obtenidas de dichos materiales.

Antecedentes de la invención

- 15 Desde hace tiempo se conoce fabricar y distribuir materiales para etiquetas con adhesivos sensibles a la presión proporcionando una capa de un material frontal o haz de la etiqueta o señal, recubierta por debajo por una capa de un adhesivo sensible a la presión (PSA) que, a su vez, generalmente está recubierta por un soporte o cubierta desprendible. El soporte o cubierta protege al adhesivo durante el transporte y almacenamiento y permite el manejo eficiente de un conjunto de etiquetas individuales después de que estas hayan sido cortadas con troquel y la matriz haya sido separada de la capa del material frontal y hasta el punto donde las etiquetas individuales se dispensan de modo secuencial en una línea de etiquetado. Durante el tiempo desde el cortado con troquel hasta la dispensación, el soporte o cubierta permanece sin cortar y se puede bobinar y desenrollar para el almacenamiento, transporte y despliegue del conjunto de etiquetas individuales transportadas.

- 25 El fallo en dispensar con seguridad se caracteriza típicamente porque la etiqueta sigue al soporte alrededor de una placa de exfoliación sin dispensarse o “apartarse” del soporte para su aplicación al sustrato. Se cree que este fallo en la dispensación está asociado con valores de desprendimiento excesivos entre el material frontal para etiquetas y la cubierta. La aptitud de dispensación depende también de la rigidez del material frontal. El fallo en la dispensación también se puede caracterizar por arrugamiento de la etiqueta debido a su falta de rigidez a la velocidad de dispensación cuando es transferida del soporte al sustrato. Otra necesidad particular en aplicaciones de etiquetado es la aptitud de aplicar etiquetas de películas poliméricas a altas velocidades de la línea de aplicación puesto que un incremento de la velocidad de la línea de aplicación tiene ventajas evidentes de ahorro de costes.

- 30 También hay una necesidad creciente de disminuir el espesor de las películas para etiquetas para mejorar la relación coste/calidad del material para etiquetas. Un inconveniente de disminuir el espesor de las películas es que la rigidez en la dirección longitudinal será demasiado baja para garantizar una buena dispensación de las etiquetas. Este problema ha sido resuelto en el pasado utilizando materiales que tengan un módulo mayor de elasticidad y, por lo tanto, mayor rigidez.

- 35 En aplicaciones con espesores bajos se han utilizado con éxito polipropilenos, y en particular polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), puesto que son relativamente económicos y tienen rigidez suficiente para su dispensación. Sin embargo, en general los polipropilenos tienen valores relativamente altos del módulo de tracción, tanto en la dirección longitudinal como en la dirección transversal, lo cual origina que las etiquetas no se puedan conformar fácilmente y los polipropilenos no se puedan imprimir fácilmente con tintas basadas en UV que son las usadas más comúnmente para imprimir sobre etiquetas sensibles a la presión. En consecuencia, es práctica común para mejorar la aptitud de impresión del polipropileno añadir una capa superficial de impresión (mediante coextrusión) o un recubrimiento receptor de la impresión. Sin embargo, estas soluciones añaden complejidad y costes al proceso de producción.

- 40 El documento US 2004/033349 A1 describe una película que comprende películas poliméricas orientadas en la dirección longitudinal preparadas a partir de (A) por lo menos un homopolímero o copolímero de propileno o una mezcla de dos o más de ellos, en el que (A) tiene una velocidad de flujo en estado fundido de aproximadamente 6 a aproximadamente 30 g/10 min, y (B) un elastómero olefínico que tiene una velocidad de flujo en estado fundido de 0,5 a 10 g/10 min. En el documento WO 03/033262 A1 se describen películas contráctiles de varias capas y artículos encapsulados en ellas. El documento EP-A-0 688 007 describe etiquetas para etiquetar a alta velocidad sustratos deformables. El documento EP-A-1 813 423 describe películas sopladas de polipropileno transparentes, rígidas e imprimibles. El documento WO 96/21557 A1 describe etiquetas cortadas con troquel que se preparan a partir de una composición que comprende una película colada extrudida de varias capas orientadas en la dirección longitudinal.
- 45 En el documento WO 03/011584 A1 se describen etiquetas holográficas que se pueden conformar mientras que en el documento WO 93/03695 A1 se describen etiquetas sensibles a la presión.

Resumen de la invención

En una realización, esta invención se refiere a un material para etiquetas que se puede cortar con troquel e imprimir y que contiene un adhesivo, para uso en etiquetas adhesivas, de acuerdo con la reivindicación 1 y que comprende:

5 (A) un material frontal de película extrudida de una sola capa, que tiene una superficie superior y una superficie inferior y comprende una mezcla de:

(A-1) 50 a 80% en peso de por lo menos un homopolímero o copolímero de propileno o de por lo menos un homopolímero o copolímero de propileno, y

10 (A-2) 20 a 50% en peso de un polietileno elegido de un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de media densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,935 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> y un polietileno de alta densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>,

15 en el que la película orientada en la dirección longitudinal se obtiene estirando en la dirección longitudinal la película extrudida, a una temperatura de estiramiento desde la temperatura de fusión del polietileno hasta la temperatura de fusión del polímero o copolímero de propileno, y

(B) una capa de adhesivo que tiene una superficie superior y una superficie inferior, en la que la superficie superior de la capa de adhesivo está unida adhesivamente a la superficie inferior del material frontal.

En otra realización, la invención se refiere a un material para etiquetas que se puede cortar con troquel e imprimir y contiene un adhesivo, para uso en etiquetas adhesivas y que comprende:

20 (A) un material frontal de película de varias capas orientadas en la dirección longitudinal que comprende:

(A-1) una capa base que comprende una mezcla de por lo menos un polímero o copolímero de propileno y un polímero de polietileno, y que tiene una superficie superior y una superficie inferior,

(A-2) por lo menos una capa superficial en contacto con una superficie de la capa base, en la que la capa superficial comprende una mezcla de:

25 (A-2a) 20 a 50% en peso de por lo menos un homopolímero o copolímero de propileno o de una mezcla de por lo menos un homopolímero de propileno y por lo menos un copolímero de propileno, y

30 (A-2b) 20 a 50% en peso de por lo menos un polietileno elegido de un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de media densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,935 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> y un polietileno de alta densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>,

en el que la película orientada en la dirección longitudinal se obtiene estirando en la dirección longitudinal la película extrudida, a una temperatura de estiramiento desde la temperatura de fusión del polietileno hasta la temperatura de fusión del polímero o copolímero de propileno, y

35 (B) una capa de adhesivo que tiene una superficie superior y una superficie inferior, en la que la superficie superior de la capa de adhesivo está unida adhesivamente a la superficie inferior del material frontal.

En otra realización, la invención se refiere a etiquetas cortadas con troquel que se obtienen a partir del material adhesivo para etiquetas de la invención.

40 También en otra realización, la invención se refiere a un proceso para preparar un material para etiquetas que se puede cortar con troquel e imprimir y contiene un adhesivo, que comprende:

(A) extrudir una película de una sola capa que tiene una superficie superior y una superficie inferior y comprende una mezcla de:

(A-1) 50 a 80% en peso de por lo menos un homopolímero o copolímero de propileno o de una mezcla de por lo menos un homopolímero de propileno y por lo menos un copolímero de propileno, y

45 (A-2) 20 a 50% en peso de por lo menos un polietileno elegido de un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de media densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,935 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> y un polietileno de alta densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>,

(B) orientar por estiramiento en la dirección longitudinal la película extrudida, a una temperatura de estiramiento desde igual o mayor que la temperatura de fusión del polietileno hasta la temperatura de fusión del homopolímero o copolímero de propileno, y

5 (C) aplicar una capa de adhesivo que tiene una superficie superior y una superficie inferior, en la que la superficie superior de la capa de adhesivo se une adhesivamente a la superficie inferior de la película, para formar un material adhesivo para etiquetas.

Breve descripción de los dibujos

Las figuras 1A a 1C son ilustraciones esquemáticas que muestran un proceso para fabricar las películas de una sola capa orientadas en la dirección longitudinal usadas en la presente invención.

10 La figura 2A es una sección transversal de un material para etiquetas de acuerdo con la presente invención.

La figura 2B es una sección transversal de otro material para etiquetas de acuerdo con la presente invención.

La figura 2C es una sección transversal de otro material para etiquetas de acuerdo con la presente invención.

La figura 3A es una ilustración esquemática que muestra la aplicación de un recubrimiento desprendible y un adhesivo a un material soporte o de cubierta.

15 La figura 3B es una ilustración esquemática que muestra unir el material soporte o de cubierta de la figura 3A a un material frontal.

La figura 3C es una ilustración esquemática que muestra el cortado con troquel del material frontal de la figura 3B para fabricar una serie de etiquetas adhesivas separadas soportadas por el material soporte o de cubierta.

20 La figura 3D es una ilustración esquemática que muestra la aplicación de las etiquetas de la figura 3C a piezas de trabajo que están pasando.

Descripción de realizaciones

25 En una realización, la presente invención se refiere al descubrimiento de que se pueden preparar películas orientadas en la dirección longitudinal de una sola capa y de varias capas, que se caracterizan por tener mejor aptitud de conformado, cortado con troquel, impresión y/o dispensación. Como se describirá con más detalle más adelante, en una realización, los materiales para etiquetas que contienen un adhesivo de la presente invención comprenden:

(A) un material frontal extrudido de película de una sola capa orientada en la dirección longitudinal, que tiene una superficie superior y una superficie inferior y comprende una mezcla de:

30 (A-1) 50% a 80% en peso de por lo menos un homopolímero o copolímero de propileno o de una mezcla de dos o más de ellos, y

35 (A-2) 20 a 50% en peso de un polietileno elegido de un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de densidad media que tiene una densidad en el intervalo de 0,935 a 0,949 g/cm<sup>3</sup> y un polietileno de alta densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>,

en el que la película orientada en la dirección longitudinal se obtiene estirando en la dirección longitudinal la película extrudida, a una temperatura de estiramiento desde la temperatura de fusión del polietileno hasta la temperatura de fusión del polímero o copolímero de propileno, y

40 (B) una capa de adhesivo que tiene una superficie superior y una superficie inferior, en la que la superficie superior de la capa adhesiva está unida adhesivamente a la superficie inferior del material frontal.

45 Los homopolímeros de propileno que se pueden utilizar como componente (A-1) en la película de una sola capa, solos o combinados con un copolímero de propileno como se describe en la presente memoria, incluyen una diversidad de homopolímeros de propileno, como los que tienen velocidades de flujo en estado fundido (MFR) de 1 a 20 g/10 min, determinadas por ISO 1133 (230°C y 2,16 kg). En otra realización, la velocidad de flujo en estado fundido de los homopolímeros de propileno que se pueden utilizar en la presente invención puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 g/10 min.

50 Hay disponibles comercialmente de diversos suministradores una serie homopolímeros de propileno útiles. SABIC PP 500P es un homopolímero de propileno que tiene una velocidad de flujo en estado fundido de 3,1 g/10 min, una densidad de 0,905 g/cm<sup>3</sup> y un punto de fusión determinado por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de 160°C. SABIC PP 520P es un homopolímero de propileno que tiene una velocidad de flujo en estado fundido de 10,5 g/10

min y una densidad de 0,905 g/cm<sup>3</sup>. Otro homopolímero de propileno útil es SABIC PP 575P que tiene una velocidad de flujo en estado fundido de 10,5 g/10 min, una densidad de 0,905 g/cm<sup>3</sup> y un punto de fusión DSC de 167°C. Otros homopolímeros de propileno disponibles comercialmente que se pueden utilizar en las películas de la presente invención incluyen los relacionados en la siguiente tabla 1.

5

Tabla I

Homopolímeros de propileno comerciales			
Designación Comercial	Suministrador	Velocidad de flujo en estado fundido (g/10 min)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
WRD5-1057	Union Carbide	12,0	0,90
DX5E66	Union Carbide	8,8	0,90
5A97	Union Carbide	3,9	0,90
Z9470	Fina	5,0	0,89
Z9470HB	Fina	5,0	0,89
Z9550	Fina	10,0	0,89
6671XBB	Fina	11,0	0,89
3576X	Fina	9,0	0,89
3272	Fina	1,8	0,89
SF6100	Montell	11,0	0,90
Stamylan P 17M10	DSM	10,0	0,90
Stamylan P 17U10	DSM	3,0	0,90
Appryl 3020 BTI	Atofina	1,9	0,905
Appryl 3030 FNI	Atofina	3	0,905
Appryl 3050 MNI	Atofina	5	0,905
Appryl 3060 MN5	Atofina	6	0,902
Bormond HD905CF	Borealis	8	0,905
Moplen HP522J	Basell	3	0,9

Los copolímeros de propileno que se pueden utilizar como componente en el material frontal de película de una sola capa de acuerdo con la presente invención comprenden generalmente copolímeros de propileno y hasta aproximadamente 40% en peso de por lo menos una  $\alpha$ -olefina seleccionada de etileno y  $\alpha$ -olefinas que tienen 4 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de  $\alpha$ -olefinas útiles incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno. Más frecuentemente, los copolímeros de propileno que se pueden utilizar en la presente invención comprenden copolímeros de propileno con etileno, 1-buteno o 1-octeno. Los copolímeros de propileno/ $\alpha$ -olefina útiles en la presente invención incluyen copolímeros al azar así como copolímeros de bloques. En las composiciones de películas de la presente invención se pueden utilizar mezclas de los copolímeros así como mezclas de los copolímeros con homopolímeros de propileno.

En una realización, los copolímeros de propileno son copolímeros de propileno-etileno con contenidos de etileno de 0,2 a 10% en peso o de 3 a 6% en peso. Con respecto a los copolímeros de propileno/1-buteno, son útiles contenidos de 1-buteno de hasta 15% en peso. Los copolímeros de propileno/1-octeno que son útiles en la presente invención pueden contener hasta 40% en peso de 1-octeno.

Hay disponibles comercialmente una serie de copolímeros de propileno útiles y algunos de ellos se relacionan en la siguiente tabla 2.

20

Tabla II

Copolímeros de propileno comerciales					
Nombre comercial	Suministrador	Etileno (%)	1-Buteno (%)	Velocidad de flujo en estado fundido (g/10 min)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
DS4D05	Union Carbide	-	14	6,5	0,890
DS6D20	Union Carbide	3,2	-	1,9	0,890
DS6D81	Union Carbide	5,5	-	5,0	NA
SRD4-127	Union Carbide	-	8	8,0	NA
SRD4-104	Union Carbide	-	11	5,0	NA
SRD4-105	Union Carbide	-	14	5,0	NA

En una realización, la cantidad de homopolímero o copolímero de propileno o de mezcla de ellos (A-1) contenida en la mezcla usada para formar películas de una sola capa puede variar de 55 a 75% en peso.

5 Un segundo componente del material frontal de película de una sola capa utilizado en la presente invención comprende por lo menos un polietileno. En una realización, el polietileno es un polietileno de baja densidad. El término “de baja densidad” utilizado en esta solicitud incluye polietilenos que tienen una densidad de 0,935 g/cm<sup>3</sup> o menos. Los polietilenos que tienen densidades de 0,850 a 0,935 g/cm<sup>3</sup> se denominan en general polietilenos de baja densidad. Los polietilenos que son útiles en la presente invención se pueden caracterizar por tener una velocidad de flujo en estado fundido en el intervalo de 0,1 a 20 g/10 min. En otra realización, los polietilenos útiles en la presente invención se caracterizan por tener una velocidad de flujo en estado fundido de 1 a 5 ó 10 g/10 min.

La cantidad de polietileno incluido en las películas de una sola capa puede variar de 25 a 45% en peso de por lo menos un polietileno (A-2).

Ejemplos de polietilenos de baja densidad útiles en la presente invención son polietilenos de baja densidad (LDPE) y polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE).

15 Los polietilenos de baja densidad (LDPE) pueden comprender homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con  $\alpha$ -olefinas, como 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, o con monómeros polares, como acetato de vinilo, acrilato de metilo o acrilato de etilo. Los homopolímeros de LDPE pueden tener una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,920 a aproximadamente 0,935 g/cm<sup>3</sup>. La cantidad de comonómeros polimerizados con el etileno no excede en general de 3,5 ó 4% en peso.

20 Los polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) son copolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefinas. Aunque como comonómero para el LLDPE se puede usar cualquier  $\alpha$ -olefina que tenga 3 a 20 átomos de carbono, las usadas más comúnmente son 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. En una realización, el LLDPE se caracteriza por tener una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>.

25 Hay disponibles comercialmente polietilenos lineales de baja densidad. Hay disponible una serie de LLDPE de Dex Plastomers bajo la designación comercial general de “Stamylex”. Por ejemplo, Stamylex 1016LF es un polietileno lineal de baja densidad de 1-octeno que tiene una velocidad de flujo en estado fundido de 1,1 g/10 min, una densidad de 0,919 g/cm<sup>3</sup> y un punto de fusión DSC de 123°C; Stamylex 1026F es un polietileno lineal de baja densidad de 1-octeno que tiene una velocidad de flujo en estado fundido de 2,2 g/10 min, una densidad de 0,919 g/cm<sup>3</sup> y un punto de fusión DSC de 123°C; Stamylex 1046F es un polietileno lineal de baja densidad de 1-octeno que tiene una velocidad de flujo en estado fundido de 4,4 g/10 min, una densidad de 0,919 g/cm<sup>3</sup> y un punto de fusión DSC de 122°C; Stamylex 1066F es otro polietileno lineal de baja densidad de 1-octeno que tiene una velocidad de flujo en estado fundido de 6,6 g/10 min, una densidad de 0,919 g/cm<sup>3</sup> y un punto de fusión DSC de 124°C.

35 También hay disponibles comercialmente LLDPE útiles de Borealis A/S (Dinamarca) bajo la designación comercial de Borstar<sup>®</sup>. Por ejemplo, Borstar FB 4230 es un polietileno lineal bimodal de baja densidad, calidad para películas, que tiene una densidad de 0,923 g/cm<sup>3</sup>, una temperatura de fusión (ISO 11357/03) de 124°C y una velocidad de flujo en estado fundido de 0,4 g/10 min (ISO 1133; 190°C y 2,16 kg); y Borstar FB 2310 es un polietileno de peso molecular alto, calidad para películas, que tiene una densidad de 0,931 g/cm<sup>3</sup>, una temperatura de fusión de 127°C y una velocidad de flujo en estado fundido de 0,2 g/10 min (190°C y 2,16 kg). LLDPE útiles disponibles de Dow Chemical Co. incluyen Dowlex 2042E, que es un copolímero de etileno/1-octeno que tiene una densidad de 0,930 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido (ASTM D1238) de 1 g/10 min; Dowlex 2035G que tiene una densidad de 0,919 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido de 6 g/10 min; y Dowlex SC2107, otro copolímero de etileno/1-octeno.

Un ejemplo de LDPE útil es Himod<sup>®</sup> FT 5270, de Borealis A/S. Este material tiene una densidad de 0,927 g/cm<sup>3</sup>, una velocidad de flujo en estado fundido (190°C y 2,16 kg) de 0,75 g/10 min y una temperatura de fusión de 115°C.

5 En una realización, un segundo componente del material frontal de película de una sola capa utilizado en la presente invención comprende por lo menos un polietileno de media o alta densidad. Los polietilenos de media densidad (MDPE) tienen en general una densidad entre 0,935 y 0,940 g/cm<sup>3</sup>. El término "polietileno de alta densidad" o "HDPE" se refiere a un polietileno que tiene una densidad de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>.

10 En general, los polímeros plásticos que se pueden utilizar en películas de la presente invención son copolímeros o terpolímeros de muy baja densidad de etileno con una  $\alpha$ -olefina y estos polímeros plásticos se caracterizan por tener una densidad de 0,912 g/cm<sup>3</sup> o menos. Estos copolímeros comprenden típicamente 2 a 30% ó 5 a 25% de la  $\alpha$ -olefina. Las  $\alpha$ -olefinas, que se han descrito antes, incluyen 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno.  $\alpha$ -olefinas particularmente útiles incluyen 1-buteno y 1-hexeno. Un ejemplo de terpolímero de etileno es etileno/1-hexeno/1-buteno. Estos copolímeros de baja densidad de etileno se obtienen por copolimerización de etileno con una  $\alpha$ -olefina usando catalizadores de metaloceno de un único sitio. Estos copolímeros se pueden conseguir comercialmente de Exxon Mobil Chemical Company, Basell, y de Dow Chemical Company.

15 Ejemplos de polímeros plásticos de etileno incluyen los polímeros plásticos de la serie EXACT, disponibles comercialmente de Exxon Mobil Chemical Co. y que incluyen copolímeros lineales de etileno-buteno, como EXACT 3024 que tiene una densidad de 0,905 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido de 4,5 g/10 min; EXACT 3027 que tiene una densidad de 0,900 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido de 3,5 g/10 min; EXACT 4011 que tiene una densidad de 0,888 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido de 2,2 g/10 min; EXACT 4049 que tiene una densidad de 0,873 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido de 4,5 g/10 min; y copolímeros de etileno-hexeno, como EXACT 4150 que tiene una densidad de 0,895 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido de 3,5 g/10 min.

20 Dentro del alcance de la presente invención no están incluidos los polímeros plásticos de etileno comercializados por Dow Chemical Co. bajo el nombre comercial de Affinity. Se cree que estos polímeros plásticos se producen de acuerdo con la patente de Estados Unidos número 5.272.236, cuya descripción se incorpora en su totalidad en la presente memoria como referencia. Los polímeros plásticos de etileno incluyen interpolímeros de etileno con al menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> y/o un monómero C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> etilénicamente insaturado y/o  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>.

25 Ejemplos de estos polímeros plásticos de etileno incluyen Affinity PF 1140 que tiene una densidad de 0,897 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido de 0,5 g/10 min, Affinity PF 1146 que tiene una densidad de 0,900 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido de 1,0 g/10 min, Affinity PL 1880 que tiene una densidad de 0,902 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido de 1,0 g/10 min, Affinity EG 8100 que tiene una densidad de 0,870 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido de 1,0 g/10 min, Affinity EG 8150 que tiene una densidad de 0,868 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido de 0,5 g/10 min, Affinity EG 8200 que tiene una densidad de 0,870 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido de 5,0 g/10 min y Affinity KC 8552 que tiene una densidad de 0,870 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido de 5,0 g/10 min.

30 Ejemplos de terpolímeros son Exact 3006 (un terpolímero de etileno-buteno-hexeno con una densidad de 0,910 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido de 1,2 g/10 min), Exact 3016 (un terpolímero de etileno-buteno-hexeno con una densidad de 0,910 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido de 4,5 g/10 min), Exact 3033 (un terpolímero de etileno-buteno-hexeno con una densidad de 0,900 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido de 1,2 g/10 min), Exact 3034 (un terpolímero de etileno-buteno/hexeno con una densidad de 0,900 g/cm<sup>3</sup> y una velocidad de flujo en estado fundido de 3,5 g/10 min) (todos ellos de Exxon); Affinity PL 1840 (un terpolímero de etileno-propileno-butileno), Affinity PL 1845 (un terpolímero de etileno-propileno-butileno) y Affinity PL 1850 (un terpolímero de etileno-propileno-butileno) (todos ellos de Dow); y ZCE 2005 (un terpolímero de etileno-propileno-butileno) de Exxon Mobil.

35 En una realización, los polietilenos útiles en las películas usadas en la presente invención incluyen polietilenos que tienen una velocidad de flujo en estado fundido determinada por ISO 1133 en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 y más frecuentemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 g/10 min. En otra realización, es deseable que el polietileno y el homopolímero o copolímero de propileno tengan aproximadamente la misma viscosidad a las mismas condiciones de extrusión de temperatura (200-240°C) e índice de cizallamiento de la extrusora.

40 En una realización, las películas del material frontal pueden se pueden germinar. Se pueden incorporar diversos agentes de nucleación en las formulaciones de las películas usadas en la presente invención y la cantidad de agente de nucleación debe ser una cantidad suficiente que proporcione la modificación deseada de la estructura cristalina sin que tenga ningún efecto negativo sobre las propiedades deseadas de la película. En general se desea utilizar un agente de nucleación que modifique la estructura cristalina y proporcione un gran número de cristales considerablemente pequeños o esferulitos que mejoren la transparencia (claridad) de la película. La cantidad de agente de nucleación añadido a la formulación de la película no debe tener ningún efecto perjudicial sobre la transparencia de la película. Las cantidades de agente de nucleación incorporado en las formulaciones de las

películas de la presente invención son en general bastante pequeñas y varían desde 500 o desde 750 o desde 850 ppm. Los agentes de nucleación pueden estar presentes en cantidades de hasta 5.000 o de hasta 3.000 o de hasta 1.000 ppm.

Los agentes de nucleación que se han usado hasta la fecha en películas de polímeros incluyen agentes de nucleación minerales y agentes de nucleación orgánicos. Ejemplos de agentes de nucleación minerales incluyen negro de carbono, sílice, caolín y talco. Entre los agentes de nucleación orgánicos que se han sugerido como útiles en películas de poliolefinas incluyen sales de ácidos alifáticos monobásicos o dibásicos o de ácidos arilalquílicos, como succinato sódico, glutarato sódico, caproato sódico, 4-metilvalerato sódico, fenilacetato de aluminio y cinamato sódico. También agentes de nucleación orgánicos útiles son las sales de metal alcalino y aluminio de ácidos carboxílicos aromáticos y alicíclicos, como benzoato de aluminio, benzoato sódico o potásico,  $\beta$ -naftolato sódico, benzoato de litio y terc-butilbenzoato de aluminio. Wijga en las patentes de Estados Unidos números 3.207.735, 3.207.736 y 3.207.738 y Wales en las patentes de Estados Unidos números 3.207.737 y 3.207.739, todas ellas patentadas el 21 de septiembre de 1966, sugieren que ácidos carboxílicos, dicarboxílicos o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos y sus correspondientes anhídridos y sales metálicas son agentes de nucleación eficaces para poliolefinas. Estos autores especifican también que compuestos derivados del ácido benzoico, en particular benzoato sódico, son la mejor realización de agentes de nucleación.

En una realización, los agentes de nucleación son derivados del sorbitol o fosfatos orgánicos. Derivados sustituidos del sorbitol, como bis(bencilideno)sorbitoles y bis(alquilbencilidina)sorbitoles en los que los grupos alquilo tienen 2 a 18 átomos de carbono son agentes de nucleación útiles. Más particularmente, derivados del sorbitol como 1,2,3,4-dibencilidenosorbitol y 1,2,3,4-di-p-metilbencilidenosorbitol son agentes de nucleación eficaces para polipropilenos. Hay disponibles comercialmente agentes de nucleación útiles de una serie de suministradores. Millad 8C-41-10, Millad 3988 y Millad 3905, disponibles de Milliken Chemical Co., son agentes de nucleación útiles del tipo de derivados del sorbitol.

Otros acetales de sorbitol y xilitol son agentes de nucleación típicos para poliolefinas y otros materiales termoplásticos. El dibencilidenosorbitol (DBS) fue descrito por primera vez en la patente de Estados Unidos número 4.016.118, de Hamada et al., como agente de nucleación y clarificación para poliolefinas. Después de él, se ha descrito un gran número de acetales de sorbitol y xilitol. Patentes representativas incluyen las patentes de Estados Unidos números 4.314.039 de Hawai et al. sobre di(alquilbencilideno)sorbitoles; 4.371.645 de Mahaffey Jr. sobre diacetales de sorbitol que tienen por lo menos un sustituyente de cloro o bromo; 4.532.280 de Kobayashi et al. sobre di(metil- o etilbencilideno)sorbitol; 5.049.605 de Rekers sobre bis(3,4-dialquilbencilideno)sorbitoles que incluyen sustituyentes que forman un anillo carbocíclico. Estas patentes se incorporan en la presente memoria como referencia.

Las películas de una sola capa orientadas en la dirección longitudinal usadas en la presente invención pueden contener también agentes de antibloqueo. La adición de agentes de antibloqueo a la formulación de la película reduce la tendencia de las películas a bloquearse durante su bobinado, regula las propiedades deslizantes y antiestáticas de las películas y permite un desenrollado suave del mandril. En las formulaciones de la presente invención se puede incluir cualquiera de los agentes de antibloqueo descritos en la técnica anterior como aditivos útiles que modifican las propiedades de películas de polímeros y, en particular, películas de polímeros de olefinas. Para este fin se pueden utilizar sílices con tamaños medios de partículas de 2 micrómetros o menos y sólo se necesitan cantidades pequeñas (por ejemplo, 1.000 a 5.000 ppm) de sílice fina. Hay disponibles de A. Schulman Inc., Akron, Ohio, varios agentes de antibloqueo basados en sílice sintética bajo la designación comercial general de Polybatch<sup>®</sup>. Estos materiales son soluciones madre de antibloqueo y comprenden gránulos de flujo fácil que comprenden homopolímeros o copolímeros de propileno y la sílice sintética. Por ejemplo, Polybatch ABPP-05 comprende 5% de sílice sintética en un homopolímero de propileno, ABPP-10 comprende 10% de sílice sintética en un homopolímero de propileno y ABPP-05SC comprende 5% de sílice sintética en un copolímero al azar de propileno. Cuando se han de utilizar los agentes de antibloqueo en la preparación de las películas de varias capas de la presente invención, en general se añade el agente de antibloqueo sólo a las formulaciones de la capa superficial. Agentes de antibloqueo útiles son Seablock 1 y Seablock 4, de Ampacet.

En otra realización, las composiciones de las películas pueden contener por lo menos un adyuvante de procesamiento. El adyuvante de procesamiento actúa facilitando la extrusión. Estos adyuvantes de procesamiento incluyen polímeros de fluorocarbonos. Un ejemplo de adyuvante de procesamiento disponible comercialmente que se puede usar es Ampacet 10919, que es un producto de Ampacet Corporation identificado como un polímero de hexafluorocarbono. Otro ejemplo de adyuvante de procesamiento útil es Ampacet 401198. Los adyuvantes de procesamiento se usan típicamente a concentraciones de hasta 1,5% o de 0,5 a 1,2% en peso. En otra realización, el adyuvante de procesamiento está presente en una cantidad de hasta 0,25% en peso y, en otra realización, en una cantidad de 0,03 a 0,15% en peso.

Las composiciones de las películas usadas en la presente invención también pueden contener otros aditivos y cargas en partículas que modifican las propiedades de la película. Por ejemplo, en la película se pueden incluir colorantes, como TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, etc. Por ejemplo, la presencia de cantidades pequeñas de TiO<sub>2</sub> origina un material frontal de color blanco. También se pueden incluir en las formulaciones agentes de antibloqueo. AB-5 es un concentrado de antibloqueo disponible de A. Schulman Inc., Akron, Ohio, que comprende 5% de sílice amorfa



sintética sólida en 95% de polietileno de baja densidad. ABPP05SC es un concentrado de antibloqueo de Schulman que comprende 5% de una sílice amorfa sintética en un copolímero de propileno. La cantidad de agente de antibloqueo (sílice) presente en las formulaciones puede variar de 500 a 5.000 ppm.

5 En algunas realizaciones, en particular cuando se desee que la película sea transparente, la película está exenta de cargas inertes en partículas, aunque pueden estar presentes cantidades muy pequeñas de cargas inertes en partículas en la película debido a impurezas, etc. El término "exento de" usado en la presente memoria significa que la película contiene menos de 0,1% en peso de cargas en partículas. Las películas que están exentas de cargas en partículas son particularmente útiles cuando se desee preparar una película transparente que se pueda caracterizar por tener una turbiedad baja, por ejemplo, una turbiedad menor que 10% o incluso menor que 6%. La turbiedad o 10 transparencia se determina usando un medidor de turbiedad-transparencia Gardner BYK bien conocido en la técnica.

15 Los siguientes ejemplos de la tabla 2 ilustran algunas de las composiciones que son útiles en la preparación de las películas de una sola capa orientadas en la dirección longitudinal usadas en la presente invención. Salvo que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso, las temperaturas son en grados centígrados y las presiones son la atmosférica o próximas a ésta.

Tabla III  
Ejemplos de composiciones de películas

Ejemplo	Polímero de propileno		Polímero de etileno	
	Nombre	Cantidad (% en peso)	Nombre	Cantidad (% en peso)
1	Sabic PP 575P	60	Stamylex 1066F	40
2	Sabic PP 575P	60	Stamylex 1016LF	40
3	Sabic PP 575P	60	Stamylex 1026F	40
4	Sabic PP 500P	60	Stamylex 1016F	40
5	Sabic PP 500P	60	Stamylex 1066F	40
6	Sabic PP 500P	70	Syamylex 1066F	30
7	Sabic PP 500P	80	Stamylex 1016LF	30
8	Sabic PP 520P	40	Dowlex SC2107	60
9	Sabic PP 500P	45	Syamylex 1066F	55
10	Sabic PP 520P	35	Dowlex SC2107	65
11	Sabic PP 520P	30	Dowlex SC2107	70
12	Sabic PP 571P	50	Stamylex 1026F	50
13	Sabic PP 571P	55	Stamylex 1026F	45
14	Sabic PP 571P	45	Stamylex 1026F	55
15	Sabic PP 520P	50	Stamylex 1026F	50
16	Sabic PP 520P	45	Stamylex 1026F	55
17	Sabic PP 520P	40	Stamylex 1026F	60
18	Sabic PP 520P	25	Stamylex 1026F	75
19	Sabic PP 520P	60	Dowlex SC2107	40

20 Las películas de una sola capa útiles en la presente invención se preparan mediante técnicas de extrusión bien conocidas por los expertos en la técnica y el espesor de las películas puede variar de 12,5 a 73, 98 ó 122 micrómetros. Más frecuentemente, las películas tienen un espesor de 25 a 73 micrómetros. Se ha descubierto que las películas con estos espesores tan pequeños tienen valores de rigidez y módulo deseables para proporcionar películas que se pueden cortar con troquel/dispensar a alta velocidad y conformar. En una realización, las películas se orientan por estiramiento sólo en la dirección longitudinal.

25 Como se ha indicado anteriormente, las películas de una sola capa utilizadas en la presente invención son películas que han sido orientadas en la dirección longitudinal. En una realización, las películas orientadas en la dirección longitudinal se obtienen estirando en caliente las películas en la dirección longitudinal a una relación de estiramiento

de por lo menos 3:1 o de por lo menos 5:1 o de por lo menos 6:1 o de por lo menos 7:1 hasta 9:1 ó 10:1. En una realización, las películas se estiran en caliente a una relación de estiramiento de 6:1 a 9:1.

Una característica de la presente invención es que el estiramiento en caliente se realiza a una temperatura en el intervalo desde la temperatura de fusión del polietileno hasta la temperatura de fusión del polímero o copolímero de propileno usados en la mezcla para formar la película. El término "temperatura de fusión" usado en la presente memoria se refiere al punto de fusión DSC de los polímeros (DIN 53765). Se ha descubierto que cuando el estiramiento en caliente se realiza a una temperatura igual o mayor que la temperatura de fusión del polietileno y menor que la temperatura de fusión del polipropileno, se obtienen mejor aptitud de cortado e impresión. En consecuencia, las temperaturas de estiramiento típicas pueden variar, dependiendo del polietileno particular usado, de 115 a 145°C. En otras realizaciones, se utilizan temperaturas de estiramiento iguales o mayores que 125°C. En general estirando a estas altas temperaturas se originan también películas con índices de contracción bajos (por ejemplo, menores que 2% a 70°C).

En una realización, las películas de una sola capa (o las películas de varias capas de la invención descritas más adelante) que han sido orientadas por estiramiento en la dirección longitudinal se pasan calientes sobre rodillos de recocido calientes con lo que las películas estiradas se recuecen o endurecen térmicamente. Después de la operación de recocido o endurecimiento térmico, se pasa la película sobre rodillos fríos para completar las operaciones de estiramiento y endurecimiento térmico. La temperatura usada en la etapa de endurecimiento térmico (como la usada en la etapa de estiramiento) depende de los polímeros particulares usados en las mezclas y estas temperaturas pueden variar de 100 a 150°C. Las temperaturas usadas en las etapas de estiramiento en caliente y endurecimiento térmico pueden ser aproximadamente iguales aunque, en algunos casos, la temperatura de endurecimiento térmico es menor que la temperatura usada en el estiramiento en caliente. En una realización, la temperaturas de los rodillos de recocido puede ser de 100 a 140°C y, en otra realización, la temperatura de recocido puede variar de 110 a 135°C.

En una realización, las películas de una sola capa extrudidas y orientadas en la dirección longitudinal se pueden preparar mediante el procedimiento general descrito e ilustrado en las figuras 1A-1C. Las composiciones de polímeros se funden y las cargas fundidas se extruden a través de una boquilla de extrusión 190, como se ilustra esquemáticamente en la figura 1A. La película extrudida se somete a colada en un primer rodillo frío de colada 191, continúa alrededor de un segundo rodillo frío de colada 192 y avanza empujada por rodillos de arrastre 193. El segundo rodillo de enfriamiento no siempre es necesario.

Como se ha mencionado anteriormente, la rigidez de la película es importante para la dispensación apropiada de las etiquetas a velocidades mayores de la línea de dispensación. La figura 1B ilustra una unidad de estiramiento en caliente en la que se incrementa la rigidez del material plano M en la dirección longitudinal orientando la película en la dirección longitudinal a las relaciones de estiramiento antes descritas. El estiramiento en la dirección longitudinal incrementa también el módulo de tracción de la película en la dirección longitudinal, lo cual contribuye a su estabilidad dimensional y a una buena inscripción de la impresión. Como se ha indicado anteriormente, se ha observado que el estiramiento a una temperatura igual o mayor que la temperatura de fusión del polietileno de la mezcla de polímeros origina una mejor aptitud de la película a ser cortada e impresa.

Después de pasar el material plano M alrededor de los rodillos de precalentamiento 201 y 202 que reblandecen el material, el material plano reblandecido se estira entre el par de rodillos calientes de orientación 205 y 206, girando el segundo a un múltiplo de la velocidad de los rodillos de precalentamiento 201 y 202, correspondiente a la relación de estiramiento deseada de, por ejemplo, 7:1. Después del estiramiento, el material pasa sobre los rodillos de recocido 209 y 210 en los que el material se recuece o endurece térmicamente y finalmente el material pasa sobre el rodillo de enfriamiento 212 que completa la operación de estiramiento en caliente.

Los siguientes ejemplos A a V de la tabla 4 ilustran la preparación de las películas de una sola capa orientadas en la dirección longitudinal utilizadas en la presente invención. Las películas se preparan utilizando el procedimiento general antes descrito utilizando las temperaturas de colada, precalentamiento, estiramiento y recocido y las relaciones de estiramiento especificadas en la tabla 4. También se preparan películas de control, identificadas como ejemplos C-A a C-F, utilizando los mismos aparatos pero utilizando temperaturas de estiramiento más bajas.

Tabla IV

Preparación de las películas

Temperaturas (°C)

Película	Formulación de la película	Rodillos de colada	Rodillos de precalentamiento	Rodillos de estiramiento	Recocido	Relación	Espesor (μ)
A	Ejemplo 1	65	105	125	110	7:1	57
B	Ejemplo 3	63	105	125	110	9:1	48

ES 2 398 725 T3

Película	Formulación de la película	Rodillos de colada	Rodillos de precalentamiento	Rodillos de estiramiento	Recocido		Espesor (μ)
C	Ejemplo 3	63	105	135	110	9:1	52
D	Ejemplo 4	60	105	125	110	7:1	54
E	Ejemplo 5	60	105	125	110	7:1	46
F	Ejemplo 2	67	105	125	110	7:1	48
G	Ejemplo 3	63	105	125	110	7:1	52
H	Ejemplo 8	65	110	125	105	6:1	61
I	Ejemplo 8	65	110	125	105	8:1	59
J	Ejemplo 10	65	105	125	105	8:1	59
K	Ejemplo 11	65	110	125	105	8:1	64
L	Ejemplo 12	65	110	125	105	6:1	58
M	Ejemplo 13	65	110	125	105	6:1	59
N	Ejemplo 13	65	110	125	105	8:1	59
O	Ejemplo 14	65	110	125	105	6:1	59
P	Ejemplo 14	65	110	125	105	8:1	60
Q	Ejemplo 15	65	110	125	105	6:1	68
R	Ejemplo 15	65	110	125	105	8:1	61
S	Ejemplo 16	65	110	125	105	6:1	59
T	Ejemplo 16	65	110	125	105	8:1	59
U	Ejemplo 17	65	110	125	105	6:1	62
V	Ejemplo 17	65	110	125	105	8:1	67

Preparación de las películas de control

Película de control

C-A	Ejemplo 1	65	105	105	110	7:1	56
C-B	Ejemplo 5	60	105	105	95	7:1	44
C-C	Ejemplo 4	60	105	105	100	7:1	57
C-D	Ejemplo 2	67	105	105	110	7:1	49
C-E	Ejemplo 12	65	110	120	105	6:1	58
C-F	Ejemplo 14	65	110	115	105	8:1	38
C-G	Ejemplo 10	65	105	120	105	8:1	57

También se pueden utilizar en la presente invención películas orientadas en la dirección longitudinal de varias capas. Las películas de varias capas comprenden en general:

(A) una capa base que tiene una superficie superior y una superficie inferior y comprende una mezcla de por lo menos un polímero o copolímero de propileno y por lo menos un polietileno, y

5 (B) por lo menos una capa superficial sobre la superficie superior de la capa base o sobre la superficie superior y la superficie inferior de la capa base, en la que la capa superficial comprende:

50% a 80% en peso de por lo menos un homopolímero o copolímero de propileno o de una mezcla de por lo menos un homopolímero o copolímero de propileno, y

10 20 a 50% en peso de un polietileno elegido de un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de densidad media que tiene una densidad en el intervalo de 0,935 a 0,949 g/cm<sup>3</sup> y un polietileno de alta densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>,

en la que la película de varias capas orientada en la dirección longitudinal se obtiene estirando en la dirección longitudinal la película de varias capas, a una temperatura de estiramiento desde la temperatura de fusión del polietileno hasta la temperatura de fusión del polímero o copolímero de propileno. La discusión anterior respecto a las composiciones de la película de una sola capa es aplicable también a la capa superficial. Esto es, las composiciones antes descritas que son útiles para las películas de una sola capa también son útiles para la capa o capas superficiales.

En una realización, el contenido de homopolímero o copolímero de propileno en la capa base es mayor que el contenido de homopolímero o copolímero de propileno en las capas superficiales. Así, la mezcla utilizada en la capa base puede comprender de 30 ó 50 ó 60 o incluso 70% hasta 95 o incluso 99% en peso de polipropileno y de 1 ó 5 hasta 70% de polietileno. Por ejemplo, en una realización de la invención, la capa base comprende 60% en peso de un homopolímero de propileno y 40% en peso de un LLDPE.

En general, la capa base es relativamente gruesa en comparación con la capa o capas superficiales. Así, en una realización, el espesor de la capa base es 5 a 10 o más veces el espesor de la capa superficial. Por ejemplo, relaciones de espesor en películas de dos capas (capa base : primera capa superficial) incluyen 50:5, 45:1 y 45:5 y en películas de tres capas (primera capa superficial : capa base : segunda capa superficial) 5:50:5, etc.

En una realización, las películas de varias capas que comprenden una capa base y por lo menos una capa superficial se pueden preparar mediante coextrusión de las capas o estratificando capas preformadas, como es bien conocido en la técnica. Las capas del material coextrudido se pueden formar mediante coextrusión simultánea a partir de un tipo conocido adecuado de boquilla de coextrusión y las capas se adhieren entre sí en estado combinado permanentemente. En algunas realizaciones, la capa base puede ser relativamente gruesa en comparación con la capa o capas superficiales.

En una realización, los homopolímeros o copolímeros de propileno utilizados en la capa base son los mismos que los homopolímeros o copolímeros de propileno utilizados en la capa o capas superficiales y, en otra realización, los homopolímeros o copolímeros de propileno son diferentes. Igualmente, en una realización, el polietileno utilizado en la capa base es el mismo que el polietileno utilizado en la capa o capas superficiales o el polietileno utilizado en la capa base puede ser diferente del polietileno utilizado en la capa central. Cuando se utilizan polietilenos diferentes en las mezclas de la capa base y en las mezclas de la capa o capas superficiales, la temperatura de estiramiento utilizada en la orientación de la película es por lo menos la temperatura de fusión del polietileno de menor temperatura de fusión.

En la capa base y en la capa o capas superficiales de las películas de varias capas se puede utilizar cualquiera de los homopolímeros y copolímeros de propileno y de los polietilenos antes descritos como útiles en las películas de una sola capa.

Las películas de varias capas se pueden preparar por medios conocidos por los expertos en la técnica. Típicamente, las películas se coextruden a temperaturas entre 120 y 290°C o entre 150 y 250°C. Un procedimiento útil para preparar las películas de varias capas es coextrusión a 230°C. Las películas de varias capas coextrudidas se orientan en la dirección longitudinal de la misma manera y bajo las mismas condiciones antes descritas para las películas de una sola capa. Esto es, la orientación por estiramiento de la película de varias capas se realiza a una temperatura igual o mayor que la temperatura de fusión de los polietilenos de la capa base y de la capa o capas superficiales. Si en la película de varias capas se incluye más de un tipo de polietileno, la película se orienta por estiramiento a una temperatura igual o mayor que la temperatura mayor de fusión de los polietilenos. Así, el procedimiento antes descrito en relación con las figuras 1A, 1B y 1C también es aplicable a las películas de varias capas.

En las películas de varias capas coextrudidas orientadas en la dirección longitudinal antes descritas en las que la capa base contiene una cantidad mayor de homopolímero o copolímero de propileno, dicha capa base se caracteriza por tener una rigidez mayor que la que se obtendría si se usara en la capa base una cantidad menor de polipropileno. También, en una realización, se consigue una adherencia satisfactoria de la capa o capas superficiales a la capa base sin necesidad de una capa adhesiva de unión entre la capa base y la capa o capas superficiales.

El siguiente ejemplo AA ilustra la preparación de una película de varias capas orientadas en la dirección longitudinal de acuerdo con la presente invención.

#### **Ejemplo AA**

Se coextruden la formulación de la película del ejemplo 19 y la formulación de la película del ejemplo 8 mediante extrusión simultánea a través de una boquilla de extrusión y se adhieren entre sí las dos capas en estado combinado permanentemente. Se ajusta el espesor de cada una de las capas para proporcionar una película de dos capas que tiene, después del estiramiento, un espesor total de 60 micrómetros, siendo el espesor de la capa base 10 veces el espesor de la capa superficial. Después la película de dos capas se precalienta, estira y recuece por los procedimientos antes descritos para las películas de una sola capa utilizando una temperatura de colada de 65°C, una temperatura de precalentamiento de 110°C, una temperatura de estiramiento de 125°C y una temperatura de

recocido de 105°C. La relación de estiramiento es 8:1. La película orientada de dos capas obtenida de esta manera se caracteriza por tener un espesor de 61 micrómetros.

En otra realización, la invención se refiere a un proceso para preparar un material de varias capas para etiquetas orientado en la dirección longitudinal, que comprende:

5 (A) preparar un material frontal de película de varias capas que comprende:

(A-1) una capa base que comprende una mezcla de por lo menos un polímero o copolímero de propileno y un polímero de polietileno y que tiene una superficie superior y una superficie inferior,

(A-2) por lo menos una capa superficial en contacto con una superficie de la capa base, en la que la capa superficial comprende una mezcla de:

10 (A-2a) 50 a 80% en peso de por lo menos un homopolímero o copolímero de propileno o de una mezcla de por lo menos un homopolímero de propileno y por lo menos un copolímero de propileno, y

(A-2b) 20 a 50% en peso de por lo menos un polietileno elegido de un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de media densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,935 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> y un polietileno de alta densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>,

(B) orientar por estiramiento en la dirección longitudinal la película extrudida, a una temperatura de estiramiento desde igual o mayor que la temperatura de fusión del polietileno hasta la temperatura de fusión del homopolímero o copolímero de propileno, y

20 (C) aplicar una capa de adhesivo que tiene una superficie superior y una superficie inferior, en la que la superficie superior de la capa de adhesivo se une adhesivamente a la superficie inferior de la película de varias capas.

En una realización, la película de varias capas orientada por estiramiento obtenida en (B) se recuece o endurece térmicamente antes de aplicar la capa de adhesivo (C).

25 Una de las características de las películas relativamente finas usadas en la presente invención, preparadas como se ha descrito anteriormente, es que la rigidez de las películas finas en la dirección longitudinal es suficientemente alta para proporcionar propiedades mejores, como dispensabilidad a alta velocidad, y la rigidez en la dirección transversal es suficientemente baja para proporcionar una etiqueta cortada con troquel que se puede conformar. En una realización, la rigidez de las películas en la dirección longitudinal es por lo menos 20 mN y, en otras realizaciones, la rigidez en la dirección longitudinal es por lo menos 25 o por lo menos 28 o por lo menos 30 o incluso 35 mN. La rigidez de las películas antes descritas en la dirección transversal es mucho menor que en la dirección longitudinal. Así, por ejemplo, en una realización, la rigidez en la dirección longitudinal es por lo menos 3 veces la rigidez en la dirección transversal. En otras realizaciones, la rigidez en la dirección longitudinal es 3 a 5 veces la rigidez en la dirección transversal.

35 La rigidez de las películas de una o varias capas orientadas en la dirección longitudinal utilizadas en la presente invención se determina usando un medidor L&W de resistencia a la flexión (método de ensayo ISO 2493). En general, la relación entre la rigidez L&W en mN y la rigidez Gurley medida por el método TAPPI T543PM-84 es:

$$\text{Rigidez L\&W} = 1,75 \times (\text{rigidez Gurley})$$

40 En la tabla 4 se resumen los resultados de los ensayos de rigidez L&W de las películas de los ejemplos A a G y AA y de las películas comparativas CA-CF, determinada por el método de ensayo ISO 2493. En los ensayos, el ángulo de flexión es 15°, la distancia entre el borde de medición y el eje de giro es 5 mm, la altura de la muestra es 38 mm y la longitud de la muestra es suficiente para sujetarla y tocar, con un solapamiento, el borde de medición (típicamente aproximadamente 50 mm).

45 Una de las ventajas del material para etiquetas y de las etiquetas de la presente invención es que se pueden preparar etiquetas útiles que son más finas que muchas de las etiquetas utilizadas actualmente en la técnica. En consecuencia, se ha descubierto que los materiales para etiquetas y las etiquetas de la presente invención que contienen un material frontal que tiene un espesor de 25 a 75 o de 45 a 65 micrómetros son útiles para su dispensación a alta velocidad. En consecuencia, los valores de la rigidez L&W de las películas utilizadas en la presente invención (por ejemplo, películas A a G y AA) y de las películas de control (películas C-A a C-F) se corrigen a 55 micrómetros para proporcionar una indicación de su utilidad relativa a este espesor. La corrección a 55 micrómetros utiliza la siguiente ecuación en la que m es el espesor medido de la película ensayada:

$$\text{MD}_{55} = \text{MD}_m \times (55/m)^3$$

Este cálculo se basa en el supuesto de que la película tiene un espesor homogéneo; esto es, que el módulo de elasticidad es el mismo por todo el espesor.

Las películas antes descritas que son útiles en los materiales frontales y etiquetas de la presente invención también se caracterizan por tener un módulo mucho mayor en la dirección longitudinal que en la dirección transversal. En una realización, el módulo de las películas en la dirección longitudinal puede ser aproximadamente 2.500 MPa o mayor y el módulo en la dirección transversal es tan bajo como 400 ó 500 MPa. En otra realización, el módulo en la dirección longitudinal es por lo menos 3,5 o por lo menos 4 veces el módulo en la dirección transversal. El módulo es el módulo de Young medido de acuerdo con ISO 527-1 usando un Zwick Z010.

Las películas del material frontal antes descritas y que se utilizan en la preparación de material para etiquetas y etiquetas de la presente invención también se caracterizan por tener un índice de contracción bajo. En una realización, la película tiene un índice de contracción menor que 3% o incluso menor que 2% a 70°C. En una realización, las películas tienen un índice de contracción menor que 1% a 70°C. En este ensayo, después de acondicionar la película a 23°C y 50% de humedad relativa, se mide la longitud de la película antes y después de sumergirla en agua a 70°C durante 2 minutos y se calcula el índice de contracción por la fórmula:

$$\text{(Longitud antes de sumergirla – Longitud después de sumergirla) / (Longitud antes de sumergirla)}$$

En la tabla 5 se resumen los resultados del ensayo de contracción de las películas de los ejemplos A a G y de los ejemplos comparativos C-A a C-D.

Las películas antes descritas utilizadas en materiales para etiquetas y las etiquetas de la presente invención se caracterizan también por tener mejor aptitud de impresión, particularmente con tintas basadas en UV que son las usadas más comúnmente para imprimir etiquetas sensibles a la presión, sin reducir otras propiedades deseables, como aptitud de corte con troquel, contracción, etc. La aptitud de impresión de los materiales para etiquetas y etiquetas de la presente invención se determina tratando con descarga en corona la película en un Vetaphone Corona Plus TF-415 a 50 W.min/m<sup>2</sup>. Posteriormente se aplica una capa de 2,1 a 2,7 g/m<sup>2</sup> de Unonova Process Magenta INV30080 de XSYS con un medidor de aptitud de impresión IGT C1. La tinta se cura con UV en un Primarc Minicure a 30 m/min y 80 W/cm y se evalúa la adherencia de la tinta en cinta adhesiva Scotch 810 de acuerdo con el método de ensayo ASTM D3359 directamente y después de 24 horas. En este ensayo, se evalúa la adherencia o anclaje de la tinta aplicando con presión una cinta adhesiva Scotch 810 encima de la imagen impresa y despegando después rápidamente la cinta adhesiva. Se valora la cantidad de tinta remanente en la cinta adhesiva en una escala de 0 a 5, representando A0" transferencia completa de la tinta a la cinta adhesiva, representando A1" transferencia importante de tinta a la cinta adhesiva y representando A5" transferencia nula de tinta a la cinta adhesiva.

En la tabla 5 se resumen los resultados del ensayo de adherencia de tinta a la película de los ejemplos A a G y de los ejemplos comparativos C-A a C-D. En la tabla 6 se resumen los resultados del ensayo de adherencia de tinta a las películas de los ejemplos H a V y AA y de las películas de control C-E y C-F. Como se muestra en estas tablas, las películas de los ejemplos A a G orientadas en la dirección longitudinal, que habían sido orientadas por estiramiento a una temperatura mayor que la temperatura de fusión del polietileno, tenían mejor adherencia de tinta que las películas C-A a C-D, que habían sido estiradas a una temperatura menor.

En una realización, la presente invención se refiere a un material para etiquetas que se puede cortar con troquel e imprimir y contiene un adhesivo para uso en etiquetas adhesivas. Las películas antes descritas se utilizan como películas frontales en los materiales para etiquetas y etiquetas de la presente invención. Los materiales para etiquetas comprenden en general las películas antes descritas de una o varias capas orientadas en la dirección longitudinal y una capa de adhesivo. En general la capa de adhesivo está en contacto y unida adhesivamente a la superficie de las películas de una sola capa. Se puede colocar una cubierta protectora desprendible a la superficie expuesta de la capa de adhesivo.

La figura 2A ilustra una realización del material para etiquetas de la presente invención útil para preparar etiquetas adhesivas. El material para etiquetas, referenciado con el número 2, comprende una capa 21 del material frontal antes descrito de película de una sola capa orientada en la dirección longitudinal y una capa de adhesivo 22 unida adhesivamente a la superficie inferior de la película 21.

La figura 2B ilustra otra realización del material para etiquetas de la presente invención útil para preparar etiquetas adhesivas. En esta realización, la película de material frontal para etiquetas, referenciada en general con el número 20A, comprende dos capas, una capa base 25 como la descrita anteriormente y una capa superficial 21 que se corresponde con las películas de una sola capa antes descritas. El material frontal que comprende la capa base 25 y la capa superficial 21 ha sido orientado en la dirección longitudinal como se ha descrito anteriormente antes de contactar con la capa de adhesivo 22 que está unida adhesivamente a la superficie inferior de la capa base 25.

La figura 2C ilustra otra realización del material para etiquetas de la presente invención, referenciada en general con el número 20B. El material para etiquetas 20B comprende un material frontal de varias capas que comprende una capa base 25 y capas superficiales 21 sobre las dos superficies de la capa base, y una capa de adhesivo 22 que está unida adhesivamente a la superficie inferior de la capa superficial 21. Como se ha indicado anteriormente, el material frontal que comprende la capa base 25 y las capas superficiales 21 ha sido orientado en la dirección longitudinal como se ha descrito anteriormente, antes de unirlo adhesivamente a la capa de adhesivo 22.

La capa de adhesivo utilizada en los materiales para etiquetas de la presente invención, como se ilustra en las figuras 2A, 2B y 2C, se puede recubrir directamente sobre la superficie inferior de las capas indicadas o el adhesivo se puede transferir desde una cubierta desprendible con el que se combina el material frontal. Típicamente, la capa de adhesivo tiene un espesor de 10 a 40 micrómetros. En la técnica hay disponibles comercialmente adhesivos adecuados para uso en materiales para etiquetas de la presente invención. En general, estos adhesivos incluyen adhesivos sensibles a la presión, adhesivos activados térmicamente, adhesivos de aplicación en estado fundido, etc. Se prefieren particularmente adhesivos sensibles a la presión (PSA). Estos incluyen adhesivos acrílicos así como otros elastómeros, como caucho natural o caucho sintético que contienen polímeros o copolímeros de estireno, butadieno, acrilonitrilo, isopreno e isobutileno. Los adhesivos sensibles a la presión son bien conocidos en la técnica y cualquiera de los adhesivos conocidos se puede usar con los materiales frontales de la presente invención. En una realización preferida, los adhesivos sensibles a la presión son adhesivos basados en copolímeros de ésteres del ácido acrílico como, por ejemplo, acrilato de 2-etilhexilo, con comonomeros polares, como ácido acrílico.

En una realización, la presente invención se refiere a la preparación de etiquetas de películas de una sola capa cortadas con troquel y orientadas en la dirección longitudinal por un procedimiento que comprende:

(A) extrudir un material frontal de película de una sola capa que tiene una superficie superior y una superficie inferior y comprende una mezcla de:

(A-1) 50 a 80% en peso de por lo menos un homopolímero o copolímero de propileno o de una mezcla de por lo menos un homopolímero de propileno y por lo menos un copolímero de propileno, y

(A-2) 20 a 50% en peso de por lo menos un polietileno elegido de un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de media densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,935 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> y un polietileno de alta densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>,

(B) orientar por estiramiento en la dirección longitudinal la película extrudida, a una temperatura de estiramiento desde igual o mayor que la temperatura de fusión del polietileno hasta la temperatura de fusión del homopolímero o copolímero de propileno,

(C) aplicar una capa de adhesivo que tiene una superficie superior y una superficie inferior, en la que la superficie superior de la capa de adhesivo se une adhesivamente a la superficie inferior de la película,

(D) aplicar una cubierta desprendible a la superficie inferior de la capa de adhesivo, y

(E) cortar con troquel etiquetas en el material adhesivo para etiquetas.

En otra realización, se preparan etiquetas cortadas con troquel de una película orientada en la dirección longitudinal por el procedimiento que comprende:

(A) preparar un material frontal de película de varias capas que comprende:

(A-1) una capa base que comprende una mezcla de por lo menos un polímero o copolímero de propileno y un polímero de polietileno y tiene una superficie superior y una superficie inferior,

(A-2) por lo menos una capa superficial en contacto con una superficie de la capa base, en la que la capa superficial comprende una mezcla de:

(A-2a) 50 a 80% en peso de por lo menos un homopolímero o copolímero de propileno o de una mezcla de por lo menos un homopolímero de propileno y por lo menos un copolímero de propileno, y

(A-2b) 20 a 50% en peso de por lo menos un polietileno elegido de un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de media densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,935 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> y un polietileno de alta densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>,

en el que el contenido de propileno en la capa base es mayor que el contenido de propileno en la capa superficial.

(B) orientar por estiramiento en la dirección longitudinal la película extrudida, a una temperatura de estiramiento desde aproximadamente igual o mayor que la temperatura de fusión del polietileno hasta la temperatura de fusión del homopolímero o copolímero de propileno,

(C) aplicar una capa de adhesivo que tiene una superficie superior y una superficie inferior, en la que la superficie superior de la capa de adhesivo se une adhesivamente a la superficie inferior de la película de varias capas,

(D) aplicar una cubierta desprendible a la superficie inferior de la capa de adhesivo, y

(E) cortar con troquel etiquetas en el material adhesivo para etiquetas.

Como se ha indicado anteriormente, las películas orientadas por estiramiento se pueden recocer o endurecer térmicamente antes de aplicar la capa de adhesivo y la capa de adhesivo y la cubierta desprendible se pueden unir al material frontal de la película de una o varias capas recubriendo inicialmente el adhesivo sobre la cubierta desprendible y aplicando después la superficie expuesta de adhesivo a la superficie expuesta del adhesivo.

En las figuras 3A-3D se ilustra la fabricación del material para etiquetas y de etiquetas cortadas con troquel de acuerdo con la presente invención. Como se ha indicado anteriormente, en la fabricación del material para etiquetas de la presente invención usando como material frontal las películas de una sola capa antes descritas orientadas en la dirección longitudinal se puede proporcionar un material soporte o de cubierta. El material soporte o de cubierta 30 puede comprender una cubierta de varias capas fabricada, por ejemplo, como se describe en la patente de Estados Unidos número 4.713.273, cuya descripción se incorpora en la presente memoria como referencia, o puede ser un soporte o cubierta convencional que consiste en una única capa de papel o película que se puede suministrar en forma de bobina. Si no se ha proporcionado previamente una cubierta desprendible y el soporte o cubierta 30 no incluye componentes que generen intrínsecamente un superficie desprendible en su cara de contacto con el adhesivo, el soporte o cubierta 30 se puede recubrir con un recubrimiento desprendible en la unidad R, como se muestra en la figura 3A. Si se aplica un recubrimiento desprendible, éste se seca o cura por cualquier medio adecuado (no mostrado) después de su aplicación. Si el soporte o cubierta 30 comprende un material plástico extrudido, entonces las películas formadas se pueden estirar en caliente, antes de aplicar el recubrimiento desprendible en la unidad R, para producir la orientación del soporte o cubierta 30.

La cara desprendible del soporte o cubierta desprendible se puede recubrir con una capa de adhesivo para la transferencia posterior del adhesivo al material frontal al que se une el soporte o cubierta. Cuando el material frontal se combina con el soporte o cubierta, el adhesivo se une al material frontal. Después, el soporte o cubierta se separa para dejar expuesto el adhesivo, que ahora permanece unido permanentemente al material frontal.

Así, como se indica en la figura 3A, el adhesivo se puede aplicar en la unidad S después del secado o curado del recubrimiento desprendible aplicado previamente en la unidad R. Esta puede ser una operación de recubrimiento en tándem o el recubrimiento de adhesivo se puede realizar en una línea de recubrimiento distinta. Alternativamente, se puede aplicar el adhesivo un poco después de la unión del soporte o cubierta desprendible 30 con el material frontal 31. En la figura 3B se ilustra esquemáticamente la unión del soporte o cubierta con el material frontal 31. Alternativamente, se puede recubrir el adhesivo directamente sobre el material frontal 31 antes de combinar el material frontal y el soporte o cubierta.

En algunas aplicaciones, el adhesivo puede ser un adhesivo activado térmicamente o un adhesivo de aplicación en estado fundido como el usado en aplicaciones de etiquetas en molde, diferentes de adhesivos sensibles a la presión, en cuyo caso puede no haber necesidad de la provisión de una cubierta desprendible ni de aptitud inherente de desprendimiento como se requiere cuando se usan adhesivos sensibles a la presión.

El material frontal para etiquetas se puede imprimir en una unidad de impresión (no mostrada) antes de cortarlo con troquel en etiquetas individuales. La etapa de impresión se puede realizar antes o después de combinar la cubierta y el material frontal pero antes de cortar con troquel el material frontal en etiquetas individuales. La película debe permanecer en registro exacto entre etapas de impresión (por ejemplo, entre impresiones sucesivas de colores diferentes) para que la imagen o texto sea de alta calidad y entre la impresión y el cortado posterior con troquel para que la imagen o texto esté situado apropiadamente en las etiquetas. La película está bajo tensión durante la impresión y puede sufrir un incremento de temperatura, como por ejemplo cuando se curan tintas UV, y no se deben estirar significativamente en la dirección longitudinal. Las propiedades de tracción en la dirección longitudinal de la película de material frontal son particularmente importantes cuando se usa una cubierta de película polimérica o cuando no se requiera una cubierta.

La figura 3C ilustra esquemáticamente el cortado con troquel del material frontal 31, en la unidad T, en una serie de etiquetas sensibles a la presión espaciadas 32 realizado por el soporte o cubierta desprendible 30. Esta etapa se puede realizar, por ejemplo, por boquillas cortadoras metálicas planas o rotativas de una manera bien conocida e implica la separación de la matriz con forma de escalera (no mostrada) del resto o recortes que rodean a las etiquetas formadas después de ser cortadas con troquel (los "peldaños" de la escalera representan la distancia entre etiquetas sucesivas). Como se muestra, las etiquetas permanecen sobre la cubierta distanciadas entre sí, como se muestra. Un modo de fallo en esta operación implica etiquetas mal cortadas con troquel remanentes con la matriz cuando ésta se separa. En este modo, cuando disminuyen los niveles de desprendimiento, es más probable que el mal cortado con troquel produzca que las etiquetas queden unidas al material de la matriz y sean separadas de la cubierta durante la separación de la matriz. La figura 3D ilustra la aplicación de las etiquetas 32 sobre piezas de trabajo que están pasando 33 por el uso de un borde de exfoliación 34 para dispensar las etiquetas 32 separando de ellas progresivamente el soporte o cubierta con lo que queda expuesta la cara adhesiva 35 de las etiquetas y se proyectan las etiquetas en contacto con piezas de trabajo que están pasando 33.

Las piezas de trabajo 33 pueden constituir sustratos rígidos, como botellas de vidrio, u otros artículos rígidos que tienden a tener irregularidades en su superficie y, por lo tanto, requieren etiquetas que sean flexibles y se adhieran



firmemente (conformen) a la superficie sin formar depresiones superficiales locales. Alternativamente, las piezas de trabajo pueden ser sustratos suaves flexibles, como contenedores de plástico, que requieren etiquetas que se curven cuando el contenedor tenga curvas.

5 Se debe entender que las operaciones mostradas en las figuras 3A a 3D se pueden realizar en localizaciones diferentes por fabricantes diferentes o se pueden combinar. Por ejemplo, las etapas de la figura 3A las puede realizar un fabricante de cubiertas y adhesivos, las etapas de las figuras 3B y 3C las puede realizar un fabricante de etiquetas de modo continuo en lugar de ser interrumpidas por una secuencia de bobinado/desbobinado como se ilustra en las figuras, y las etapas de la figura 3D las puede realizar un fabricante de productos manufacturados.

10 Usualmente el material frontal que se conforma en etiquetas puede estar bobinado o no bobinado y es, por lo tanto, una forma de lo que se conoce como "material en bobina" o "material frontal en bobina" y el soporte o cubierta acompañante se denomina "cubierta en bobina".

15 Una ventaja importante de los materiales antes descritos de película de una sola capa orientada en la dirección longitudinal y que se usan en las etiquetas cortadas con troquel de la presente invención es la mejor aptitud de las etiquetas a ser cortadas con troquel. Se ha observado, por ejemplo, que el cortado con troquel de las etiquetas de la presente invención proporciona cortes claros y afilados, consiguiéndose separación total de la etiqueta de la matriz a lo largo del borde de la etiqueta cortada, y la herramienta de corte no tiene que ser tan afilada cuando se cortan películas de la presente invención. Un fallo en conseguir un perímetro limpio de la muestra cortada entre la etiqueta y la matriz circundante puede originar que la matriz se rompa, en la dirección longitudinal o en la dirección transversal, y permanezca con la etiqueta sobre el cubierta desprendible. Este defecto puede afectar negativamente a la operación de dispensación por aplicar al sustrato una etiqueta doble o una etiqueta más tira(s) de la matriz.

20 La aptitud de las películas preparadas a partir de las composiciones de los ejemplos de ser cortadas con troquel a las temperaturas elevadas de estiramiento se evalúa cortando con troquel en las películas muestras conformadas y midiendo después la energía de rozamiento (DFE) necesaria para separar de la muestra cortada con troquel la matriz. Como se describe a continuación la energía de rozamiento se calcula midiendo la fuerza necesaria para separar de su matriz la muestra cortada con troquel, durante el desplazamiento de la muestra de ensayo. Un valor bajo de la energía de rozamiento indica que el estratificado tiene buena aptitud de ser cortado con troquel. Este ensayo que se realiza como se indica a continuación se describe con más detalle en la patente de Estados Unidos número 5.961.766, que se incorpora en la presente memoria como referencia.

25 Se hace avanzar una muestra de ensayo de cada película que tiene las dimensiones de 17,8 x 25,4 cm a través de una cortadora con troquel con la que se cortan 10 etiquetas del material frontal. La cortadora con troquel tiene un perfil cilíndrico. El rodillo de cortado con troquel tiene un diámetro de 76,2 mm, con una cavidad en su longitud y 10 cavidades en su periferia. Cada una de las cavidades tiene una longitud de 152,4 mm y una profundidad de 22,25 mm y tiene bordes redondeados de 2,38 mm de diámetro. La separación entre cavidades adyacentes es 3.175 mm. El rodillo del yunque tiene un diámetro de 127 mm. El hueco entre el yunque y la punta de la boquilla es 0,0559 mm. La presión en la boquilla es 0,2 MPa y la velocidad de la boquilla es 15 m/min.

30 El corte con troquel en cada hoja de ensayo es suficientemente profundo para penetrar en la película. Las etiquetas que se forman tienen forma rectangular y están dispuestas lado a lado en la hoja de ensayo, una etiqueta a lo largo y diez en profundidad. La dimensión mayor de cada etiqueta es paralela a la dimensión mayor de la etiqueta siguiente adyacente. Las etiquetas tienen unas dimensiones de 22,25 x 152,4 mm y están equidistantes entre sí. El espacio vacío entre cada etiqueta es 3.175 mm. Durante el cortado con troquel también se forma una matriz, que consiste en la porción de material frontal residual alrededor de las etiquetas.

35 Se forma una muestra de ensayo cortando con troquel la hoja de ensayo a lo largo de la línea central de la dimensión mayor de una etiqueta y luego a lo largo de la línea central de la dimensión mayor de la etiqueta siguiente adyacente. Los cortes son paralelos entre sí. Cada muestra de ensayo consiste en una mitad de una etiqueta, una mitad de la siguiente etiqueta adyacente y la matriz alrededor de las porciones de cada etiqueta.

40 La energía de rozamiento (DFE) necesaria para separar la matriz de las etiquetas cortadas con troquel de cada muestra se mide usando un analizador Texture TA-XT2 modificado proporcionado por Stable Micro Systems, Unit 105, Blackdown Rural Industries, Haste Hill, Haslemere, Surrey GU 27 3AY, Inglaterra. El analizador Texture TA-XT2 es un aparato de ensayo de tracción. Se modifica de la forma siguiente: se elimina el dispositivo de la cabeza superior y se sustituye por un soporte superior con forma de L; se une al bastidor superior un brazo del soporte superior con forma de L; y se elimina la plataforma montada en la base y se sustituye por un soporte inferior con forma de L. Se ensaya cada muestra uniendo un borde de la matriz de la muestra de ensayo al soporte superior con forma de L y uniendo el borde de cada porción adyacente de la etiqueta al borde de la matriz unido al soporte inferior con forma de L. Se activa el analizador Texture y la matriz se separa de las porciones de etiquetas a una velocidad de 5 mm/s.

45 Usando software proporcionado con el analizador Texture TA-XT2 se registra gráficamente la fuerza necesaria para separar la matriz y el desplazamiento de esta fuerza a lo largo de la longitud de la muestra de ensayo durante la separación. También se determina la superficie bajo la gráfica usando software proporcionado con el analizador

## ES 2 398 725 T3

Texture TA-XT2. La superficie bajo la gráfica tiene las unidades de gramos.segundos. Se multiplica el resultado por la velocidad de separación (5 mm/s) y, después de hacer las correcciones apropiadas de unidades (esto es, mm a cm), se obtiene la energía de rozamiento en gramos.centímetros (g.cm). Valores altos de la energía de rozamiento indican materiales frontales de mala calidad o reflujo de adhesivo.

- 5 Se ensayan de cada película 10 muestras y se calcula la media de los valores de estos diez ensayos. Una lectura de cero (0) indica una etiqueta cortada limpia, exenta totalmente de la matriz, después del cortado con troquel.

- 10 En las tablas 5 y 6 se resumen los resultados de los ensayos de energía de rozamiento de las películas de los ejemplos A a V y AA y de los ejemplos de control C-A a C-G. Como se muestra en estas tablas, las películas orientadas en la dirección longitudinal de los ejemplos A a G, que se habían orientado por estiramiento a una temperatura mayor que la temperatura de fusión del polietileno, tienen mejor aptitud de cortado con troquel mientras que las correspondientes películas estiradas a menor temperatura se resquebrajan o no se pueden cortar fácil y claramente.

Tabla 5  
Propiedades de las películas

Películas	Rigidez L&W (mN)		Rigidez L&W (mN) *		Contracción (%) 2 min, 70°C	Módulo (MPa)		Energía de rozamiento (g.cm)	Adherencia de la tinta	
	Dirección longitudinal	Dirección transversal	Dirección longitudinal	Dirección transversal		Dirección longitudinal	Dirección transversal		Inicial	24 horas
Inventión										
A	34,1	10	31	9	2,3	2.536	810	88 (buena)	2-3	3-4
B	29,4	7,1	46	11	1,9	3.596	820	136 (buena)	2-3	3
C	33,8	8,9	41	10	1,9	3.586	855	76 (buena)	2	3
D	29,3	9,6	33	10	3,3	2.662	790	106 (buena)	2	2-3
E	18,5	5,6	28	11	3,0	2.446	767	86 (buena)	3	3-4
F	16,8	5,8	27	9	2,3	2.556	801	89 (buena)	2-3	3
G	26,1	9	29	11	2,7	3.302	1.702	88 (buena)	2	2-3
<u>Control</u>										
C-A	37,3	12,4	38	11	2,7	3.302	1.072	Se resquebraja	1	1-2
C-B	21,5	5	38	12	4,3	3.200	1.154	Se resquebraja	1	1
C-C	36,8	14,6	33	14	5,1	2.869	1.015	651 (mala)	1	1-2
C-D	22,8	7,9	32	11	3,1	2.921	1.034	Se resquebraja	1	1-2

(\*) corregida a un espesor de 55 µm

Tabla 6

Propiedades de las películas

<u>Películas de la invención</u>	Rigidez L&W en la dirección longitudinal (mN)	Rigidez L&W en la dirección longitudinal (mN) *	Energía de rozamiento (g.cm)	Adherencia de la tinta	
				<u>Inicial</u>	<u>24 horas</u>
H	22	16	24	4	4
I	29	23	18	4-5	4
J	24	20	23	4	4-5
K	28	17	14	4-5	4-5
L	28	24	59	4-5	5
M	28	23	59	3-4	5
N	38	30	73	4	4-5
O	22	18	45	3-4	4
P	29	23	29	4	4
Q	31	16	46	4	4-5
R	40	30	28	4-5	4-5
S	28	22	39	3-4	4
T	32	26	78	4-5	4-5
U	31	22	37	4	4-5
V	46	25	11	4-5	5
AA	45	33		4-5	5
Películas de control					
C-E	27	23	97	4-5	5
C-F	12	38	439	3	3
C-G	26	23	154	3-4	4

(\*) corregida a un espesor de 55 µm

5

Aunque se ha explicado la invención en relación con sus realizaciones, se debe entender que, tras la lectura de la memoria, serán evidentes diversas modificaciones a los expertos en la técnica. Por lo tanto, se debe entender que la invención aquí descrita cubre dichas modificaciones siempre que caigan dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un material para etiquetas que se puede cortar con troquel e imprimir y contiene un adhesivo, para uso en etiquetas adhesivas y que comprende:

5 (A) un material frontal extrudido de película de una sola capa orientado en la dirección longitudinal, que tiene una superficie superior y una superficie inferior y comprende:

(A-1) 50% a 80% en peso de por lo menos un homopolímero o copolímero de propileno o una mezcla de por lo menos un homopolímero o copolímero de propileno o una mezcla de por lo menos un homopolímero de propileno y por lo menos un copolímero de propileno, y

10 (A-2) 20 a 50% en peso de por lo menos un polietileno elegido de un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de media densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,935 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> y un polietileno de alta densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>,

15 en el que la película orientada en la dirección longitudinal se obtiene estirando en la dirección longitudinal la película extrudida, a una temperatura de estiramiento desde la temperatura de fusión del polietileno hasta la temperatura de fusión del polímero o copolímero de propileno, y

(B) una capa de adhesivo que tiene una superficie superior y una superficie inferior, en la que la superficie superior de la capa adhesiva está unida adhesivamente a la superficie inferior del material frontal.

20 2. El material para etiquetas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que (A-1) es un homopolímero de propileno.

3. El material para etiquetas de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que (A-1) comprende un copolímero de propileno y por lo menos una  $\alpha$ -olefina seleccionada de etileno y  $\alpha$ -olefinas que tienen 4 a 8 átomos de carbono.

4. El material para etiquetas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que (A-1) tiene una velocidad de flujo en estado fundido de 1 a 20 g/10 min, determinada por ISO 1133 (230°C y 2,16 kg).

25 5. El material para etiquetas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que (A-1) es un copolímero de etileno.

6. El material para etiquetas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que (A-2) es un copolímero de etileno-buteno, un copolímero de etileno-hexeno, un copolímero de etileno-octeno o mezclas de dos o más de ellos.

30 7. El material para etiquetas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polietileno (A-2) tiene una densidad de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>.

8. El material para etiquetas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polietileno (A-2) es un polietileno lineal de baja densidad.

35 9. El material para etiquetas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polietileno (A-2) es un copolímero de etileno y 1-octeno.

10. El material para etiquetas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polietileno (A-2) tiene una velocidad de flujo en estado fundido de 0,1 a 10 g/10 min, determinada por ISO 1133 (230°C y 2,16 kg).

40 11. El material para etiquetas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la película comprende también por lo menos un agente de nucleación.

12. El material para etiquetas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la película (A) ha sido orientada estirando en la dirección longitudinal a una relación de estiramiento de 3:1 a 10:1, preferiblemente de 6:1 a 9:1.

45 13. El material para etiquetas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la capa de adhesivo es una capa de un adhesivo sensible a la presión.

14. El material para etiquetas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la rigidez L+W en la dirección longitudinal del material frontal de película de una sola capa (A) es por lo menos 20 mN, preferiblemente por lo menos 28 mN, determinada usando un medidor de resistencia a la flexión L&W (método de ensayo ISO 2493).

15. El material para etiquetas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la rigidez en la dirección longitudinal del material frontal de película de una sola capa (A) es por lo menos 3 veces la rigidez en la dirección transversal.

5 16. Un material para etiquetas que se puede cortar con troquel e imprimir y contiene un adhesivo, para uso en etiquetas adhesivas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 y que comprende:

(A) un material frontal de película de varias capas orientada en la dirección longitudinal, que comprende:

(A-1) una capa base que comprende una mezcla de por lo menos un polímero o copolímero de propileno y un polímero de polietileno que tiene una superficie superior y una superficie inferior

10 (A-2) por lo menos una capa superficial en contacto con una superficie de la capa base, en la que la capa superficial comprende una mezcla de

(A-2a) 50 a 80% en peso de por lo menos un homopolímero o copolímero de propileno o una mezcla de por lo menos un homopolímero de propileno y por lo menos un copolímero de propileno, y

15 (A-2b) 20 a 50% en peso de por lo menos un polietileno elegido de un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de media densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,935 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> y un polietileno de alta densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>,

20 en el que la película orientada en la dirección longitudinal se obtiene estirando en la dirección longitudinal la película extrudida, a una temperatura de estiramiento desde la temperatura de fusión del polietileno hasta la temperatura de fusión del polímero o copolímero de propileno, y

(B) una capa de adhesivo que tiene una superficie superior y una superficie inferior, en la que la superficie superior de la capa de adhesivo está unida adhesivamente a la superficie inferior del material frontal.

17. Una etiqueta adhesiva cortada con troquel del material para etiquetas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-16.

25 18. Un proceso para preparar materiales para etiquetas que se pueden cortar con troquel e imprimir y contienen un adhesivo, que comprende:

(A) extrudir un material frontal de película de una sola capa que tiene una superficie superior y una superficie inferior y comprende una mezcla de:

30 (A-1) 50 a 80% en peso de por lo menos un homopolímero o copolímero de propileno o de una mezcla de por lo menos un homopolímero de propileno y por lo menos un copolímero de propileno, y

35 (A-2) 20 a 50% en peso de por lo menos un polietileno elegido de un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de media densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,935 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> y un polietileno de alta densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>,

(B) orientar por estiramiento en la dirección longitudinal la película extrudida, a una temperatura de estiramiento desde igual o mayor que la temperatura de fusión del polietileno hasta la temperatura de fusión del homopolímero o copolímero de propileno,

40 (C) aplicar una capa de adhesivo que tiene una superficie superior y una superficie inferior, en la que la superficie superior de la capa de adhesivo se une adhesivamente a la superficie inferior de la película.

19. El proceso de acuerdo con la reivindicación 18, en el que la película extrudida se orienta por estiramiento en la dirección longitudinal a una relación de estiramiento de 6:1 a 10:1.

20. El proceso de acuerdo con la reivindicación 18 ó 19, en el que la película orientada por estiramiento se endurece térmicamente antes de aplicar la capa de adhesivo.

45 21. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 18-20, que comprende además aplicar una cubierta desprendible a la superficie inferior de la capa de adhesivo antes de cortar con troquel etiquetas en el material adhesivo para etiquetas.

50 22. El proceso de acuerdo con la reivindicación 21, en el que la capa de adhesivo y la cubierta desprendible se aplican en una etapa aplicando la cara adhesiva de una cubierta desprendible recubierta sobre una cara con una capa de adhesivo a la superficie inferior de la película.

23. Un proceso para preparar etiquetas de película orientada en la dirección longitudinal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 18-22, que comprende:

(A) coextrudir un material frontal de película de varias capas que comprende:

5 (A-1) una capa base que comprende una mezcla de por lo menos un polímero o copolímero de propileno y un polímero de polietileno y que tiene una superficie superior y una superficie inferior,

(A-2) por lo menos una capa superficial en contacto con una superficie de la capa base, en la que la capa superficial comprende una mezcla de:

(A-2a) 50 a 80% en peso de por lo menos un homopolímero o copolímero de propileno o de una mezcla de por lo menos un homopolímero de propileno y por lo menos un copolímero de propileno, y

10 (A-2b) 20 a 50% en peso de por lo menos un polietileno elegido de un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, un polietileno de media densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,935 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> y un polietileno de alta densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>,

15 (B) orientar por estiramiento en la dirección longitudinal la película extrudida, a una temperatura de estiramiento desde aproximadamente igual o mayor que la temperatura de fusión del polietileno hasta la temperatura de fusión del homopolímero o copolímero de propileno,

(C) aplicar una capa de adhesivo que tiene una superficie superior y una superficie inferior, en la que la superficie superior de la capa de adhesivo se une adhesivamente a la superficie inferior de la película,

20 (D) aplicar un cubierta desprendible a la superficie inferior de la capa de adhesivo, y

(E) cortar con troquel etiquetas en el material adhesivo para etiquetas.

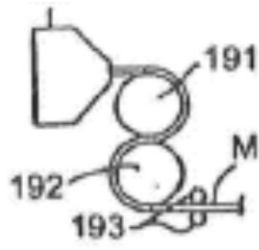


FIG. 1A

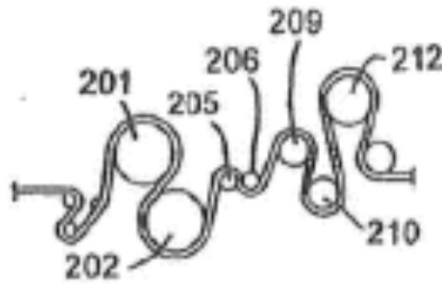


FIG. 1B



FIG. 1C

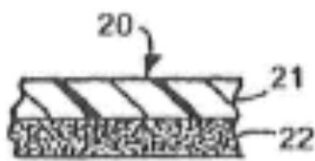


FIG. 2A

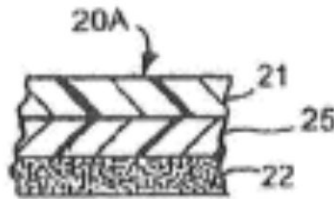


FIG. 2B

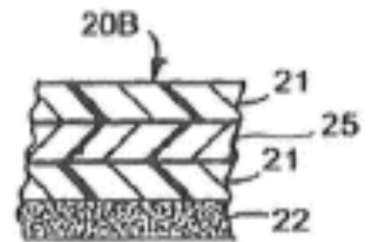


FIG. 2C

UNIDAD DE  
RECUBRIMIENTO  
DE LA CUBIERTA  
DESPRENDIBLE

UNIDAD DE  
RECUBRIMIENTO  
DEL ADHESIVO

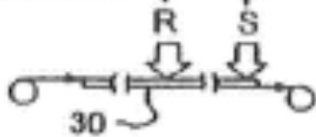


FIG. 3A

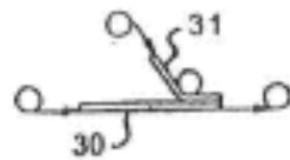


FIG. 3B

UNIDAD DE  
CORTADO CON  
TROQUEL

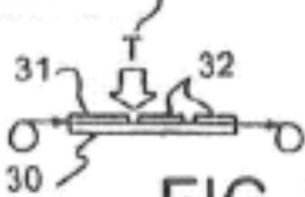


FIG. 3C

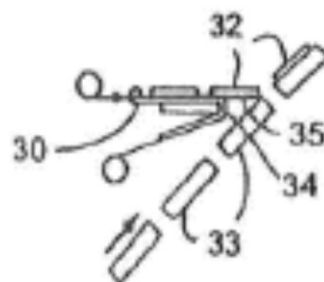


FIG. 3D