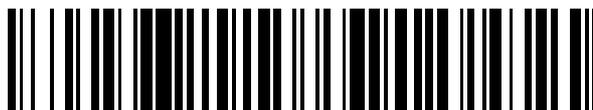


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 341**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

G09F 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2009 E 09751035 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2296883**

54 Título: **Películas retráctiles a base de polipropileno**

30 Prioridad:

22.05.2008 US 125592

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

05.05.2014

73 Titular/es:

**JINDAL FILMS AMERICAS, LLC (100.0%)
729 Pittsford-Palmyra Road
Macedon, NY 14502, US**

72 Inventor/es:

**FRAUENHOFER, LORI ANN;
MENDES, LINDSAY J. y
BENDER, ERIC WILLIAM**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 458 341 T3

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

DESCRIPCIÓN

Películas retráctiles a base de polipropileno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere, en general, a películas a base de propileno, y en particular a películas retráctiles a base de propileno que incorporan capas superficiales sellable con disolvente tales como superficies estirénicas o de poliéster, las películas a base de propileno son adecuadas para películas de manga retráctil.

Antecedentes de la invención

10 Las etiquetas retráctiles representan un área de alto crecimiento para las etiquetas, en particular para etiquetas de manga de alta contracción. Existe una tendencia creciente hacia el uso de recipientes contorneados con etiquetas de manga retráctil que tienen gráficos de 360° únicos para proporcionar un envase característico con un alto atractivo para el cliente.

15 Las películas de alta contracción actuales incluyen las fabricadas a partir de poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(tereftalato de etilenglicol) (PETG) o co-poliésteres, y poliestireno orientado (OPS). Todos estos proporcionan una contracción de más del 50 % en DT (dirección transversal) y son sellables con disolvente, calidades ideales para su uso como etiquetas de manga. Aunque proporcionan muy buenas propiedades retráctiles, todas estas películas tienen algunas deficiencias. La reciclabilidad es el problema principal, en especial con el crecimiento de las botellas de PET. El PVC y PETG tienen densidades similares al PET, y por tanto, no se pueden separar del material del frasco durante el procedimiento de reciclaje. El PVC contaminará el PET, y también sufre de una percepción ambiental negativa. La densidad del OPS es suficientemente diferente de la de PET para su separación, pero puesto que su densidad es ligeramente mayor de 1,0 g/cm³, no flotará en una corriente de reciclado de separación de agua estándar. La estabilidad en almacenamiento, o la ausencia de la misma, es otro área para la mejora de las películas de manga retráctil actualmente disponibles. Debido a las bajas temperaturas de inicio de contracción de estos materiales, las temperaturas medianamente altas observadas durante el transporte y el almacenamiento darán como resultado algo de contracción y por tanto, una mala cualidad del rollo. Estas películas se deben mantener refrigeradas durante el transporte y el almacenamiento y deben tener una vida en uso recomendada de menos de 6 meses. Adicionalmente, el coste de las películas es alto, en especial para películas de PETG/co-poliéster.

20 Se pueden usar películas de polipropileno orientado (OPP) en etiquetas retráctiles, aunque son más adecuadas para aplicaciones de baja contracción (es decir, contracción < 25 %). Estas son típicamente películas retráctiles en DM (dirección de la máquina) para aplicaciones de etiquetas alimentadas por rodillo, usando un adhesivo fundido en caliente para la juntura. Las películas retráctiles de OPP actuales están limitadas por la cantidad total de contracción, altas temperaturas necesarias para la contracción y tecnología de costura de fundido en caliente. De otro modo, las películas de OPP tienen beneficios en coste, reciclabilidad y estabilidad de temperatura en almacenamiento.

25 Existen varias divulgaciones de películas retráctiles que contienen OPP. Las películas con orientación biaxial producidas usando un proceso tensor para películas a base de polietileno se describen en el documento US 2.241.030. Las películas retráctiles que comprenden una combinación de un polipropileno con polímeros a base de etileno se divulgan en el documento 6.908.687. Una película orientada que comprende polipropileno producido con metaloceno se divulga en el documento 6.242.084, donde se "anula" al menos una capa para incrementar la transmisión de oxígeno y vapor de agua. La anulación puede ser útil para películas de envoltura de alimentos, pero no necesariamente para películas de envoltura retráctiles para etiquetas. Una capa de núcleo que contiene polipropileno se describe en las películas retráctiles divulgadas en el documento US 6.025.079, pero las capas externas ("superficiales") no son sellables con disolvente. Un copolímero de propileno producido con metaloceno para su uso en una capa superficial sellable con calor de una película se divulga en el documento US 7.351.478. El documento JP 2006 346976 divulga un polipropileno orientado multicapa que tiene un alto porcentaje termorretráctil y un bajo porcentaje retráctil natural producido por laminación de una capa de una composición de resina de polipropileno que contiene 100-55 partes en peso de polipropileno que tiene una MWD inferior a 4,5 que contiene un 0-20 % en peso de etileno o C4+olefina y 0-45 partes en peso de resina de petróleo, con una capa de una resina amorfa que tiene un punto de transición vítrea entre 20 y 90 °C y un peso molecular promedio en número que excede de 1.000. El documento US 2003/0068453 divulga etiquetas de mangas termoplásticas que tienen una capa de núcleo que comprende una combinación de al menos una poliolefina y al menos un poliéster amorfo y una primera capa superficial que comprende un copoliéster amorfo. Ninguna de estas divulgaciones resuelve completamente el problema de proporcionar una película orientada reciclable, sellable con disolvente para etiquetas de manga retráctil.

30 Por lo tanto, es deseable producir una película con alta contracción que sea sellable con disolvente, térmicamente estable durante el transporte/almacenamiento, rentable, y que tenga una densidad menor de 1,0 g/cm³ para su reciclabilidad.

55 Sumario de la invención

En un aspecto, se proporciona una película que comprende al menos una capa de núcleo, al menos una capa superficial, y al menos una capa de adhesión entre cada una, como se define en las reivindicaciones adjuntas, en la

que el núcleo comprende del 0 al 30 % en peso, en peso de la capa de núcleo, de polipropileno, y del 70 al 100 %, en peso de la capa de núcleo, de un copolímero de propileno- α -olefina aleatorio que comprende dentro del intervalo de desde el 1 al 10 % en peso de α -olefinas, la α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno y α -olefinas C₄ a C₁₂, y que tiene una MWD dentro del intervalo de desde 1,2 a 4,5 y un punto de fusión dentro del intervalo de desde 110 a 150 °C producido usando una composición catalizadora de metaloceno. Preferentemente, la película posee una resistencia a la tracción en DT dentro del intervalo de desde 100 a 400 MPa y una resistencia a la tracción en DM dentro del intervalo de desde 20 a 70 MPa, preferentemente de 20 a 60 MPa.

De acuerdo con la invención, la al menos una capa superficial comprende un material sellable con disolvente seleccionado de copolímeros estirénicos o copolímeros de poliéster.

La al menos una capa de adhesión comprende un copolímero estirénico cuando la capa superficial comprende un copolímero estirénico, poliolefina modificada polar o un copolímero de etileno-éster cuando la capa superficial comprende un copolímero de poliéster.

En otro aspecto, es un procedimiento para formar una película como se define en la reivindicación adjunta 9, comprendiendo dicho procedimiento coextrudir por medio de un molde al menos una capa de núcleo, al menos una capa superficial, y una capa de adhesión entre las dos para formar una película no orientada, seguido de tensar la película no orientada dentro del intervalo de desde 1,1 a 2,5 veces en la dirección de la máquina y dentro del intervalo de desde 4 a 10 veces en la dirección transversal; y seguido del aislamiento de una película orientada biaxialmente.

En modos de realización particulares de la película y del procedimiento, la contracción en DT de la película es mayor del 40 % o del 50 % a una temperatura dada dentro del intervalo de desde 110 a 115 o 120 o 125 °C, mientras que la contracción en DM de la película es menor del 10 o del 15 % a una temperatura dada dentro del mismo intervalo de temperaturas.

En un modo de realización, las películas se forman en etiquetas de manga retráctil.

Descripción detallada de la invención

La(s) presente(s) invención/invenciones se refiere(n) a películas, y más en particular,

películas retráctiles, y más en particular, películas de manga retráctil que son ideales para su uso con recipientes contorneados tales como, por ejemplo, botes de champú y detergente, y recipientes de bebidas. En un aspecto se divulga una película que comprende al menos una capa superficial, al menos una capa de núcleo, y al menos una capa adhesión entre cada una, en la que, independientemente, al menos una capa superficial comprende un material sellable con disolvente (que se puede disolver por éteres cíclicos o lineales, alcanos o alquenos lineales o cíclicos, a 25 °C, de los que los ejemplos incluyen tetrahidrofurano, 1,3-dioxolano, hexano, ciclohexano y benceno, y versiones sustituidas de los mismos) seleccionado de copolímeros estirénicos o copolímeros de poliéster. Al menos una capa de núcleo de la película comprende de desde el 0 al 30 % en peso, en peso de la capa de núcleo, de polipropileno, y del 70 al 100 % en peso, en peso de la capa de núcleo, de un copolímero de propileno- α -olefina aleatorio.

En toda la descripción y reivindicaciones, cuando un copolímero se refiere como "que comprende o que incluye" una α -olefina, se entiende que el copolímero incluye unidades de monómeros derivadas de la α -olefina. Por lo tanto, un copolímero de propileno- α -olefina en un modo de realización puede ser uno en el que se dice que la α -olefina (unidades derivadas de α -olefina) está seleccionada de etileno, 1-hexeno y 1-buteno u otras olefinas.

En el modo de realización preferente, las películas descritas en el presente documento tienen al menos 5 capas. Típicamente, las películas tienen al menos dos capas superficiales que están unidas a una capa de adhesión en una cara, y están sueltas (lejos de la película) en la otra cara. Sin embargo, las películas pueden incluir estructuras en las que haya capas superficiales metidas entre otras capas. Preferentemente, hay una capa de adhesión entre cada capa de núcleo y cada capa superficial que están de otro modo adyacentes a entre sí en la estructura. Si cada capa superficial se marca como "S", y cada capa de núcleo se marca como "C", y cada capa de adhesión se marca como "T", entonces las estructuras de película preferentes incluyen, pero no se limitan a, SCS, STC, STCT, STCTS, SSTCTS, STCTSTS, SSTCTSS, STSTCTSTS, STTCTTS, SSSTCTS, SSTCTS, y otras estructuras de este tipo. En las películas descritas en el presente documento, cada capa superficial individual puede ser igual o diferente, preferente igual, en composición en comparación con otras capas superficiales en la misma película. Además, cada capa de núcleo puede ser igual o diferente, y cada capa de adhesión puede ser igual o diferente. Además, por ejemplo, puede haber una capa superficial en una película que no cumpla la descripción de "que comprende un copolímero estirénico o un copolímero de poliéster", como también es el caso de múltiples capas de adhesión y de núcleo. Por tanto, por ejemplo, las estructuras de película anteriores se pueden representar por S¹T¹CT²S², S¹S²T¹CT²S¹, etc., donde "S¹" y "S²" son distintos entre sí, lo que quiere decir que comprenden diferentes materiales, y/o los mismos materiales pero en diferentes proporciones. Lo mismo es cierto para "T¹" y "T²". Preferentemente, sin embargo, cada capa superficial, capa de adhesión, y capa de núcleo que conforma una película tendrá una identidad similar o idéntica, ya que este tipo de estructura permite el uso de sólo tres extrusoras para fundir la mezcla y extruir los materiales que forman cada capa de la película.

Como se usa en el presente documento, el término "capa" se refiere a cada uno de los uno o más materiales, iguales o diferentes, que están fijados entre sí en forma de una lámina o película fina por cualquier medio apropiado tal como por una tendencia inherente de los materiales a adherirse entre sí, induciendo a que los materiales se adhieran por un procedimiento de calentamiento, radiativo, químico, o algún otro procedimiento apropiado. El término "capa" no está limitado a materiales detectables, discretos que están en contacto entre sí de modo que existe un límite distinto entre los materiales. Sin embargo, preferentemente, los materiales usados para fabricar una capa de una película serán diferentes (es decir, el porcentaje en peso de los componentes, las propiedades de cada componente, y/o la identidad de los componentes puede diferir) de los materiales usados para fabricar una capa adyacente y adherente. El término "capa" incluye un producto terminado que tiene una continuidad de los materiales en todo su grosor. Las "películas" descritas en el presente documento comprenden tres o más capas, y pueden comprender 3, 4, 5 o más capas en modos de realización particulares.

Las películas descritas en el presente documento tienen utilidad como películas retráctiles para su uso etiquetas, y en un modo de realización particular, películas retráctiles en las que la dirección transversal ("DT") de la película se contrae con calor en mayor medida que en la dirección de la máquina ("DM") de las películas. Además, las películas descritas en el presente documento sufren una contracción DT mayor del 40 % o 50 % a temperaturas deseablemente bajas; a menos de 130 °C en un modo de realización, y a menos de 125 °C en otro modo de realización, y a menos de 120 °C en otro modo de realización más, y a menos de 110 °C en otro modo de realización más. En un modo de realización particular, la contracción DT es mayor del 40 % o 50 % a una temperatura dada dentro del intervalo de desde 110 a 115 o 120 o 125 °C, mientras que la contracción DM es menor del 10 o 15 % a una temperatura dada a los mismos intervalos de temperatura. En otro modo de realización más particular, la contracción DT es mayor del 40 % o 50 % a 121 °C, mientras que la contracción DM es menor del 10 % o 15 % a la misma temperatura.

En determinados modos de realización, las películas descritas en el presente documento son translúcidas o transparentes, lo más particularmente transparentes. En un modo de realización, una película como se describe en el presente documento que tiene un grosor de desde 40 a 60 μm posee un valor Haze (ASTM D1003) menor del 4 o 5 o 6 o 7 o 8 o 10 %. En modos de realización particulares, las capas de adhesión y superficial se escogen de modo que, cuando se forman con al menos una capa de núcleo dentro de una película, el valor Haze de película total es menor del 4 o 5 o 6 o 7 o 8 o 10 %.

Las estructuras de película de 3, 4, 5, 6 o más capas (películas) pueden ser de cualquier grosor deseable, y en determinados modos de realización tienen un grosor promedio dentro del intervalo de desde 20 o 30 o 40 a un límite superior de 50 o 60 o 80 o 100 o 150 o 200 o 500 μm . Por tanto, un grosor promedio ejemplar está dentro del intervalo de desde 30 a 80 μm .

Los materiales que comprenden cada capa de las películas descritas en el presente documento están dilucidados por, pero no se limitan a, los modos de realización descritos a continuación.

Capas de núcleo

En determinados modos de realización, al menos una capa de núcleo de la película consiste esencialmente en, polipropileno en peso de la capa de núcleo dentro del intervalo del 0 o 5 % en peso a un límite superior del 25 o 30 % en peso (es decir, los materiales usados para conformar la capa de núcleo), y un copolímero de propileno- α -olefina aleatorio del 70 o 75 % en peso a un límite superior del 95 o 100 % en peso que tiene α -olefinas dentro del intervalo de desde el 1 o 2 % en peso a un límite superior del 6 o 8 o 10 % en peso, las α -olefinas seleccionadas del grupo que consiste en etileno y α -olefinas C_4 a C_{12} . En un modo de realización particular, la α -olefina del copolímero de propileno- α -olefina aleatorio se selecciona del grupo que consiste en etileno, 1-buteno y 1-hexeno y mezclas de los mismos, y es etileno en un modo de realización más particular. Por tanto, en un modo de realización particular, el copolímero aleatorio es un poli(propileno-co-etileno) aleatorio.

El copolímero de propileno- α -olefina aleatorio tiene una distribución de peso molecular ("MWD", peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número) dentro del intervalo de desde 1,2 o 1,5 o 1,8 a un límite superior de 3,5 o 4,0 o 4,5; y en otros modos de realización. El copolímero de propileno- α -olefina aleatorio tiene un punto de fusión dentro del intervalo de desde 110 o 115 °C a un límite superior de 130 o 135 o 145 o 150 °C. En otros modos de realización, el copolímero de propileno- α -olefina aleatorio descrito en el presente documento posee una distribución de composición estrecha (CD), por tanto, la distribución de comonomero entre las cadenas de polímero es muy uniforme en los mLLDPE.

En un modo de realización, al menos una capa de núcleo consiste esencialmente en el copolímero de propileno- α -olefina aleatorio, y en un modo de realización más particular, todas las capas de núcleo consisten esencialmente en el copolímero de propileno- α -olefina aleatorio. En otro modo de realización más, al menos una capa de núcleo consiste esencialmente en el copolímero de propileno- α -etileno aleatorio, y en un modo de realización más particular, todas las capas de núcleo consisten esencialmente en el copolímero de propileno- α -etileno aleatorio. En dichos modos de realización específicos, el copolímero de propileno- α -olefina aleatorio se puede describir por los mismos parámetros descritos en general para el copolímero de propileno- α -olefina aleatorio. En lo que respecta a la capa de núcleo, la expresión "que consiste esencialmente en" no excluye hasta un 3 % en peso de aditivos.

El copolímero de propileno- α -olefina aleatorio es uno en el que las unidades de derivadas de α -olefina están espaciadas aleatoriamente a lo largo de la cadena de polímero; en un modo de realización, el catalizador y procedimiento usado para fabricar el copolímero de propileno- α -olefina aleatorio es uno en el que el copolímero creciente presenta la preferencia por propileno igual o similar a la que presenta para el comonomero. Por tanto, el copolímero de propileno- α -olefina aleatorio se produce usando un catalizador de metaloceno. Dichos polímeros que tienen propiedades relacionadas con metaloceno se describen, por ejemplo, por A.K. Mehta, M.C. Chen y C.Y. Lin en 2 Metalocene-Based Polyolefins 464-488 (J. Scheirs and W. Kaminsky, eds., Wiley 2000). Dicho copolímero se denomina "copolímero de m-propileno- α -olefina", esto es, que está producido (o "catalizado") por un catalizador de metaloceno. El copolímero de m-propileno- α -olefina se puede describir por los mismos parámetros que para el copolímero de propileno- α -olefina, en general.

Los catalizadores de metaloceno incluyen compuestos de tipo sándwich medio (un ciclopentadienilo unido a un centro metálico) y completo (dos ciclopentadienilos unidos a un centro metálico) que tienen uno o más ligandos ciclopentadienilo o ligandos isolobales a ciclopentadienilo ("Cp") unido a al menos un átomo metálico, y uno o más grupos salientes unidos a al menos un átomo metálico. Los compuestos de tipo sándwich-medio de ejemplo son los denominados metalocenos de "geometría restringida". El término "grupo saliente" incluye cualquier ligando que se pueda extraer de un compuesto catalizador de metaloceno (usando típicamente un activador) para formar un catión catalizador de metaloceno que pueda polimerizar una o más olefinas, del que ejemplos incluyen un átomo de haluro o grupo alquilo. El catalizador de metaloceno se usa típicamente junto con un activador tal como un compuesto de alumoxano o borato como es conocido en la técnica, y se puede soportar uno o ambos como es bien conocido en la técnica. Se puede usar cualquier procedimiento de polimerización conocido en la técnica para fabricar el copolímero de m-propileno- α -olefina siempre que se logren las propiedades ideales descritas en el presente documento para el copolímero de propileno- α -olefina copolímero.

En general, los ligandos Cp se representan por uno o más sistemas de enlace que comprenden enlaces π que pueden ser sistemas abiertos o sistemas de anillos o sistema(s) condensado(s) o una combinación de los mismos. Este/Estos anillo(s) o sistema(s) de anillos está(n) compuesto(s) típicamente de átomos seleccionados de átomos de los Grupos 13 a 16, preferentemente los átomos se seleccionan del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, boro y aluminio o una combinación de los mismos. Lo más preferentemente, el/los anillo(s) o sistema(s) de está(n) compuesto(s) de átomos de carbono tales como, pero sin limitarse a, los ligandos de ciclopentadienilo o estructuras de ligandos de tipo ciclopentadienilo (estructuras isolobales a ciclopentadienilo). El átomo metálico se selecciona preferentemente de los Grupos 3 a 16 y la serie de lantánidos o actínidos de la tabla periódica de los elementos, y se selecciona de los Grupos 4 a 12 en otro modo de realización, y se selecciona de los Grupos 4, 5 y 6 en otro modo de realización aún más particular, y se selecciona de los átomos del Grupo 4 en otro modo de realización más, y es circonio en un modo de realización particular.

En determinados modos de realización, el copolímero de propileno- α -olefina aleatorio tiene un índice de fluidez ("MFR", 230 °C, 2,16 kg, ASTM 1238) dentro del intervalo de desde 0,5 o 1 a un límite superior de 12 o 20 o 40 o 50 o 200 dg/min; un intervalo ejemplar es de 0,5 a 20 dg/min. En determinados modos de realización, el copolímero de propileno- α -olefina aleatorio también tiene un valor soluble en xileno menor del 5 % en peso, y menor del 4 % en peso en otro modo de realización, y menor del 3 % en peso en otro modo de realización más, y menor del 2 % en peso en otro modo de realización más (extracción Soxhlet a 23 °C, 24 horas en xileno). En otros modos de realización, el copolímero de propileno- α -olefina aleatorio posee un módulo de flexión (ASTM D790) dentro del intervalo de desde 300 o 400 a un límite superior de 900 o 1000 o 1200 MPa; en el que un valor ejemplar está dentro del intervalo de desde 300 a 1000 MPa.

Como se usa en el presente documento, "polipropileno" se refiere a homopolímeros que comprenden unidades derivadas de propileno al 100 % en peso y copolímeros que comprenden comonomeros dentro del intervalo de desde el 0,01 % en peso a un límite superior del 1 o 2 % en peso, en el que el comonomero se selecciona de etileno y α -olefinas C₄ a C₁₂, y se selecciona preferentemente de etileno, 1-buteno y 1-hexeno. El polipropileno se puede fabricar por cualquier procedimiento conocido en la técnica. El polipropileno puede tener un índice de fluidez (230 °C, 2,16 kg, ASTM 1238) dentro del intervalo de desde 0,1 o 0,5 o 1,0 a un límite superior de 5,0 o 8,0 o 10 o 50 o 100 dg/min. Por tanto, un índice de fluidez ejemplar está dentro del intervalo de desde 1,0 a 8,0 dg/min.

En determinados modos de realización, el núcleo también puede incluir aditivos de hasta el 1 o 2 o 3 % en peso, en peso de la capa de núcleo, tales como antioxidantes, agentes antibloqueo, absorbentes de radiación ultravioleta, cargas tales como talco, sílice, alúmina y arcilla, carbonato de calcio y sílice tratado o titanio o circonio nanodimensionado, u otros aditivos conocidos en la técnica; en un modo de realización particular, dichos aditivos pueden estar presentes en la capa de núcleo hasta el 3 % en peso cuando el núcleo consiste esencialmente en el polipropileno (si está presente) y el propileno- α -olefina. En determinados modos de realización, las partículas iniciadoras de huecos no están sustancialmente presentes en la capa de núcleo, lo que significa que están presentes, si están, en menos de un 1 % en peso de la capa de núcleo, y no están presentes en ninguna cantidad detectable en otro modo de realización. Los ejemplos de partículas iniciadoras de huecos incluyen las fabricadas de tereftalato de polibutileno, nailon-6, carbonato de calcio, partículas de copolímeros de olefina cíclicos, y otras partículas que están en distinta fase al material de la capa de núcleo, y que tienen un tamaño que, durante la orientación, creará cavidades en la capa de núcleo.

La capa de núcleo puede ser de cualquier grosor deseable, y en determinados modos de realización tiene un grosor promedio dentro del intervalo de desde 10 o 20 o 30 o 40 a un límite superior de 50 o 60 o 100 o 150 o 200 μm . Por tanto, un grosor de película global promedio es de 30 a 60 μm . En determinados modos de realización, la capa de núcleo comprende más del 70 % en peso del peso total de la película (todas las capas combinadas), y comprende más del 80 % en peso en otro modo de realización.

Capas superficiales

La una o más capas superficiales son capas de la película formadas de materiales que permiten que la película final se selle con disolvente (que se puedan disolver por éteres cíclicos o lineales, alcanos o alquenos cíclicos o lineales, a 25 °C, del que ejemplos incluyen tetrahidrofurano, 1,3-dioxolano, hexano, ciclohexano y benceno, y versiones sustituidas de los mismos), mantiene un valor Haze de película como se describe anteriormente para la película, y se puede procesar en condiciones similares a las de la capa de núcleo. La al menos una capa superficial comprende un copolímero estirénico o un copolímero de poliéster. Cuando se indica "un copolímero estirénico" y "un copolímero de poliéster", están contempladas las mezclas de los materiales dentro de esta clase junto con la posibilidad de tener sólo un tipo de copolímero. Cada capa superficial en la película puede comprender los mismos o diferentes materiales, y/o las mismas o diferentes cantidades de materiales. En un modo de realización, una o más capas superficiales están adyacentes sólo a una capa de adhesión; en otro modo de realización una o más capas superficiales están adyacentes a dos capas de adhesión, metidas entre ellas. Cuando se hace referencia a un "copolímero estirénico" o a un "copolímero de poliéster", en entiendo que estos términos incluyen una combinación de dos o más "copolímeros estirénicos" o "copolímeros de poliéster".

El término "copolímero estirénico" se refiere a copolímeros que comprenden al menos el 50 % de unidades derivadas de estireno en peso del copolímero estirénico, y una o más de otras unidades de monómero, de que ejemplos incluyen butadieno, etileno, 1-buteno, y propileno. En un modo de realización, el copolímero estirénico es un copolímero de bloque. Los copolímeros de bloque estirénicos contemplados para su uso en el presente documento son materiales que tienen bloques de polímero de monoalquencilareno y bloques de polímero dieno conjugado. Los bloques de polímero tienen la configuración general: "A-B-A," y están dispuestos de modo que existan al menos dos bloques terminales de polímero monoalquencilareno "A" y al menos un bloque medio de dieno conjugado elastómero "B". Estos bloques de polímero pueden estar opcionalmente hidrogenados para eliminar la insaturación en el bloque medio "B". Los bloques de monoalquencilareno comprenden del 50 o 60 o 65 a un límite superior del 80 o 90 % en peso del copolímero de bloque en un modo de realización. Por tanto, un intervalo ejemplar de unidades de bloques de copolímero de monoalquencilareno está dentro del intervalo de desde el 60 al 90 % en peso.

El término "monoalquencilareno" incluye compuestos de la serie de benceno tales como estireno y sus análogos y homólogos que incluyen o-metilestireno y p-metilestireno, p-terc-butilestireno, 1,3-dimetilestireno, p-metilestireno y otros estirenos alquilados de anillo, en particular estirenos metilados de anillo, y otros compuestos aromáticos policíclicos de monoalquencilareno tales como vinilnaftaleno, vinilantriceno y similares. Para las capas de película descritas en el presente documento, los monoalquencilarenos preferentes son arenos monocíclicos de monovinilo, tales como estireno y p-metilestireno, siendo estireno particularmente preferente.

En determinados modos de realización, la cantidad de monoalquencilareno no excede del 95 % en peso, en peso del copolímero, ni comprende una cantidad menor del 50 % en peso del copolímero. Las cantidades preferentes de monoalquencilareno en el copolímero de bloque están dentro del intervalo de desde el 50 o 55 o 60 % en peso a un límite superior del 75 o 80 o 90 o 95 % en peso, el resto formado del bloque "B", u otros monómeros distintos de areno. Un intervalo de areno ejemplar está dentro del intervalo de desde el 60 al 90 % en peso. Opcionalmente, los copolímeros de bloque "se extienden con aceite" por la adición de un aceite de hidrocarburo y permite una mejora de la procesabilidad. Si están presentes, los aceites están presentes en cantidades de entre el 10 al 40 % en peso, en peso del copolímero de bloque estirénico.

El bloque "B" comprende homopolímeros de monómeros de dieno conjugado, copolímeros de dos o más dienos conjugados, y copolímeros de uno o más de los dienos con un monoalquencilareno siempre que los bloques "B" sean predominantemente unidades de dieno conjugado. Los dienos conjugados usando preferentemente en el presente documento contienen de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de dichos monómeros de dienos conjugados incluyen: 1,3-butadieno (butadieno); 2-metil-1,3-butadieno; isopreno; 2,3-dimetil-1,3-butadieno; 1,3-pentadieno (piperileno); 1,3-hexadieno; combinaciones de los mismos y similares. La hidrogenación del elastómero insaturado (bloque B) da como resultado un copolímero tri-bloque saturado (A-B-A).

En un modo de realización, el polímero de monoalquencilareno del copolímero estirénico es poliestireno; y los polímeros de dieno conjugado preferentes son polibutadieno y poliisopreno, siendo especialmente preferente polibutadieno. Un copolímero estirénico deseable para su uso en los revestimientos descritos en el presente documento es el copolímero de poliestireno-co-polibutadieno (o "copolímero de estireno-butadieno" o "SBS"). Otros modos de realización del copolímero estirénico son versiones hidrogenadas de dichos copolímeros de bloque estirénicos. Por tanto, en un modo de realización, el copolímero de bloque estirénico se selecciona del grupo que consiste en copolímeros de bloque de estireno-etileno-etileno-propileno-estireno y copolímeros de bloque de estireno-etileno-butileno-estireno, copolímero de estireno-etileno-propileno-estireno y mezclas de los mismos. Un modo de realización comercial de un copolímero estirénico deseable es K-Resin™ KR01, o cualquier otro grado de

K-Resin de moldeo por inyección (Chevron Phillips), DK-11 o u otro grado de película (Chevron Phillips) y poliestireno de uso general EA3400 (Chevron Phillips). Los copolímeros estirénicos de grado de película son los más preferentes como el componente principal de la(s) capa(s) superficial(es).

5 En determinados modos de realización, el copolímero estirénico usado en la capa superficial es el mismo que uno o todos los copolímeros estirénicos de la capa de adhesión, y son diferentes en un modo de realización particular. En un modo de realización, el copolímero estirénico tiene un índice de fluidez dentro del intervalo de desde 1 o 2 a un límite superior de 15 o 20 dg/min (200 °C, 5,0 kg, ASTM 1238). En otro modo de realización, el copolímero estirénico tiene un índice de flexión (0,250 en, ASTM D790) menor de 2000 o 2500 MPa; y en el intervalo de desde 800 a 2500 MPa en otro modo de realización más.

10 En otro modo de realización, el copolímero estirénico de la al menos una capa superficial comprende un copolímero estirénico que tiene un módulo de flexión (0,250 en, ASTM D790) mayor de 2500 MPa y un índice de fluidez dentro del intervalo de desde 0,1 o 0,5 a un límite superior de desde 5 o 15 o 20 dg/min (200 °C, 5,0 kg). En otro modo de realización, el módulo de flexión de este copolímero estirénico está dentro del intervalo de desde 2500 a 4000 MPa.

15 En otro modo de realización, la al menos una capa superficial consiste en una combinación dentro del intervalo de desde el 60 al 95 % en peso, en peso de la combinación, de un copolímero estirénico que posee un módulo de flexión (0,250 en, ASTM D790) menor de 2000 o 2500 MPa, y dentro del intervalo de desde el 5 al 40 % en peso de un copolímero estirénico que posee un módulo de flexión (0,250 en, ASTM D790) mayor de 2500 o 3000 MPa.

20 Como se usa en el presente documento, "copolímeros de poliéster" se refiere a polímeros que son productos saturados que vienen de la condensación de al menos glicoles y ácidos dicarboxílicos, o de sus derivados; por tanto, el término "copolímero" aquí también incluye terpolímeros, etc. Preferentemente, los copolímeros de poliéster comprenden los productos de la condensación de ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen de 8 a 14 átomos de carbono y de al menos un glicol elegido del grupo que consiste en neopentilglicol, ciclohexanodimetanol y glicoles alifáticos representados por la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ en la que "n" es un número entero que varía de 2 a 10. Se puede reemplazar hasta el 50 % en mol del ácido dicarboxílico aromático con al menos otro ácido dicarboxílico aromático que tenga de 8 a 14 átomos de carbono, y/o se puede reemplazar hasta el 20 % en peso con un ácido dicarboxílico alifático que tenga de 2 a 12 átomos de carbono.

30 Los ejemplos no limitantes de copolímeros de poliéster adecuados son tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polietilenglicol (PETG), poli(1,4-butileno) tereftalato (PBT), 1,4-ciclohexilendimetilentereftalato/isoftalato) y otros ésteres derivados de ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido isoftálico, ácido dibenzoico, ácido naftalendicarboxílico, ácido 4,4'-difenilendicarboxílico, ácido bis(p-carboxifenil)metano, ácido etileno-bis(p-benzoico), ácido 1,4-tetrametileno-bis(p-oxibenzoico), ácido etileno-bis(para-oxibenzoico), ácido 1,3-trimetileno-bis(p-oxibenzoico), y glicoles tales como etilenglicol, 1,3-trimetilenglicol, 1,4-tetrametilenglicol, 1,6-hexametilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,8-octametilenglicol y 1,10-decametilenglicol. En un modo de realización particular, el copolímero de poliéster es copolímero de tereftalato de polietilenglicol. En determinados modos de realización, el índice de fluidez ("MFI", 250 °C, 2,16 kg, ASTM 1238) de los copolímeros de poliéster adecuados está dentro del intervalo de desde 0,1 o 0,5 o 1 a un límite superior de 5 o 12 o 20 o 40 o 60 dg/min. El término "copolímero de poliéster" incluye combinaciones de varios poliésteres.

40 En determinados modos de realización, los copolímeros de poliéster consisten en varios diácidos y/o varios dioles. En determinados modos de realización, los copolímeros de poliéster incluyen copolietésteres. Estos copolietésteres son copolímeros que contienen bloques de poliéster y bloques de poliéter, las unidades de poliéter derivadas, en determinados modos de realización, de poliéterdioles tales como polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol (PPG) o politetrametilenglicol (PTMG), unidades de ácido dicarboxílico tales como unidades de ácido tereftálico y unidades de diol, extensor de cadena, corto tales como glicol(etanodiol) o 1,4-butanodiol. El enlace los poliéteres con los diácidos forma segmentos flexibles mientras que el enlace del glicol o butanodiol con las formas diácidas forma los segmentos rígidos del copolietéster. La proporción de estos copolietésteres puede representar hasta el 30 % en peso del poliéster termoplástico. Un modo de realización comercial de un copolímero de poliéster deseable para su uso en la capa superficial es Eastar™ 6763 (Eastman). Ciertos polímeros de poli(ácido láctico) serían adecuados como materiales superficiales solos o bien en una combinación con los otros polímeros de la capa superficial.

50 En determinados modos de realización, al menos una capa superficial también comprende un agente antibloqueo. En un modo de realización particular, todas las capas superficiales comprenden un agente antibloqueo. Como se usa en el presente documento, un agente "antibloqueo" es cualquier compuesto o mezcla de compuestos, minerales, minerales tratados, etc. que se usa en poliolefinas para disminuir la pegajosidad de un material o combinación de materiales. Los ejemplos de agentes antibloqueo incluyen materiales de óxidos inorgánicos porosos, en un modo de realización los óxidos metálicos de la tabla periódica de los elementos de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 o 14, y lo más preferentemente de los Grupos 4, 13 y 14. Los ejemplos más particulares de agentes antibloqueo adecuados incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, magnesia, titanía, circonia, y mezclas de los mismos son particularmente deseables. También se pueden usar arcillas y talcos comunes. Los ejemplos comerciales de agentes antibloqueo adecuados incluyen Sibelite™ M4000 (Sibelco), un sílice de alta pureza, y otros sílices de Sibelite, así como sílices Sipernat™, Sylobloc™ y, Tospearl™, y también se puede usar como agentes antibloqueo sílice-alúmina Kaopolite™.

El agente antibloque se puede añadir a las capas superficiales divulgadas en el presente documento como un sólido puro, una suspensión en un líquido tal como un aceite de procesado a base de hidrocarburo o silicio, o como parte de un lote maestro que puede incluir, por ejemplo, polímeros poliolefinicos (polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno) poliestireno, etc, o como parte de un vulcanizado termoplástico como se describe adicionalmente a continuación. En las capas de película descritas en el presente documento, puede haber uno o más agentes antibloque diferentes, "diferentes" quiere decir que cada uno de los agentes antibloque tiene una estructura diferente y/o alguna otra propiedad distinta, pero tal que todos los agentes antibloque entren dentro de la descripción más amplia de los agentes en el presente documento. En un modo de realización, cada capa superficial en el presente documento comprende del 0,01 o 0,05 o 0,1 % en peso a un límite superior de 1 o 2 o 3 % en peso del agente antibloque en peso de la capa superficial. Por tanto, una cantidad ejemplar de antibloque en cada capa superficial está dentro del intervalo de desde el 0,1 al 1 % en peso.

En un modo de realización, todas las capas superficiales comprenden un copolímero de poliéster, y en otro modo de realización, todas las capas superficiales consisten esencialmente en un copolímero de poliéster, y opcionalmente un agente antibloque. En otro modo de realización más, todas las capas superficiales comprenden un copolímero estirénico, y en otro modo de realización, todas las capas superficiales consisten esencialmente en un copolímero estirénico y opcionalmente un agente antibloque.

En determinados modos de realización, los polímeros a base de etileno no están sustancialmente presentes en las capas superficiales, o cualquier capa de las películas descritas en el presente documento en un modo de realización particular, lo que quiere decir que estos polímeros están presentes en una cantidad de no más del 1 % en peso, en peso de la capa superficial, y no son detectables en otro modo de realización. Los "polímeros a base de etileno" son los que comprenden el 60 % en peso o más de unidades derivadas de etileno. Además, en determinados modos de realización, los polímeros a base de propileno no están sustancialmente presentes en las capas superficiales, lo que quiere decir que estos polímeros están presentes en una cantidad de no más del 1 % en peso, en peso de la capa superficial, y no son detectables en otro modo de realización. Los "polímeros a base de propileno" son los que comprenden el 60 % en peso, o más de unidades derivadas de propileno.

En determinados modos de realización, el fluido de silicio no está sustancialmente presente en las capas superficiales, o cualquier capa de las películas descritas en el presente documento en un modo de realización particular, lo que quiere decir que los fluidos de silicio están presentes en una cantidad de no más del 1 % en peso, en peso de la capa superficial, y no son detectables en otro modo de realización. Los "fluidos de silicio" incluyen polímeros de silicio que tienen una viscosidad mayor de 25.000 cps (25 Pa·s) en un modo de realización, y mayor de 300.000 cps (300 Pa·s) (medida por un viscosímetro Brookfield) en otro modo de realización.

En determinados modos de realización, las resinas de hidrocarburo no están sustancialmente presentes en las capas superficiales, o cualquier capa de las películas descritas en el presente documento en un modo de realización particular, lo que quiere decir que estas resinas están presentes en una cantidad de no más del 1 % en peso, en peso de la capa superficial, y no son detectables en otro modo de realización. Las "resinas de hidrocarburo" son polímeros/oligómeros de bajo peso molecular que consisten en hidrocarburos, teniendo la resina un punto de reblandecimiento menor de 90 a 130 °C (según ASTM 1525; o DIN 1995-U4). Los ejemplos comerciales de dichas resinas de hidrocarburo son las resinas DCPD (The Dow Chemical Co.), resinas Escorez™ (ExxonMobil Chemical Co.) y resinas Pyrolen™ (Lukoil).

En determinados modos de realización, cada capa superficial está dentro del intervalo de desde 0,5 o 1 µm a un límite superior de 6 o 10 o 12 o 14 o 20 µm de grosor promedio. Por tanto, un grosor superficial ejemplar está dentro del intervalo de 1 a 6 µm.

Capas de adhesión

Dependiendo de la capa superficial, la al menos una capa de adhesión comprende un copolímero estirénico, una poliolefina modificada polar o un copolímero de etileno-éster. Preferentemente, existen una o más capas de adhesión metidas entre cualquier capa de núcleo y cualquier capa superficial. El "copolímero estirénico" para su uso en la capa de adhesión es, en general, como se ha descrito anteriormente. Los modos de realización comerciales de un copolímero estirénico deseable son K-Resin™ DK11, u otra K-Resins de grado de película (Chevron Phillips) o copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno ("SEBS") tal como la serie Kraton™ G (Kraton polímeros USA), o un copolímero estirénico Asahi Tuffec™.

La capa de adhesión puede comprender un copolímero (o combinación del mismo) de etileno con un éster ("etileno-éster") tal como un copolímero de etileno/acetato de vinilo, o un copolímero de etileno/acrilato de metilo, un copolímero de etileno/acrilato de n-butilo, o un copolímero de etileno/acrilato de etilo, por ejemplo. Los ionómeros (derivados de ésteres parcialmente hidrolizados) también son adecuados como material de capa de adhesión, y se pueden usar solos o en combinación con otros materiales de capa de adhesión. De forma alternativa, la capa de adhesión puede comprender una poliolefina injertada, y en particular una poliolefina que se ha injertado con un grupo que contiene un resto polar ("poliolefina modificada polar"), tal como un esqueleto de a polietileno o polipropileno injertado con al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, anhídrido de ácido carboxílico, u otro derivado, como es conocido en la técnica. Los ácidos carboxílicos y anhídridos de ácidos carboxílicos adecuados incluyen, pero

no se limitan a, ácido acrílico, ácido metacrílico, y ácido maleico o anhídrido maleico (el último usado generalmente como monómeros de injerto). Los terpolímeros adecuados pueden tener el etileno, éster, y ácido o anhídrido incorporado en una cadena principal del polímero, o pueden comprender un copolímero de etileno/éster injertado con el ácido o anhídrido.

- 5 Como se usa en el presente documento, el "copolímero de etileno-éster" se refiere a una clase de compuestos que se forma por la polimerización de etileno y acrilatos de vinilo o acetatos de vinilo (en conjunto, grupos "éster"). Más en particular, los copolímeros de etileno-éster comprenden grupos derivados de éster seleccionados de estructuras $\text{CH}_2\text{CR}^1(\text{R}^2)$, en las que R^1 se selecciona de hidrógeno y alquilos C_1 a C_{10} ; y R^2 se selecciona de grupos $-\text{OOCR}$ y grupos $-\text{COOR}$; y en las que R^3 se selecciona de hidrógeno y alquilos C_1 a C_{10} . Los copolímeros de etileno-éster descritos en el presente documento comprenden unidades derivadas de éster dentro del intervalo de desde el 2 o 4 o 10 o 12 a un límite superior del 26 o 30 o 40 % en peso, en base al peso de los copolímeros de etileno-éster.

- 15 El copolímero de etileno-acetato de vinilo es un copolímero de acetato de vinilo común. Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo ("EVA") son polímeros de unidades derivadas de etileno con grupos derivados de acetato distribuidos aleatoriamente en todas las cadenas. A medida que se incrementa el nivel de unidades derivadas de acetato de vinilo, disminuye el nivel de cristalinidad hallado en relación con las unidades derivadas de etileno solas del 60 % al 10 %. Esto proporciona productos que varían de materiales similares a polietileno de baja densidad a gomas flexibles. Los grados comunes pueden contener acetato de vinilo del 2 % al 50 %. La claridad, flexibilidad, dureza y solubilidad en disolvente se incrementan con el incremento de las unidades derivadas de acetato de vinilo en el EVA.

- 20 Algunos ejemplos de grupos "acetato" útiles incorporados en los copolímeros de etileno-éster incluyen acetato ($\text{CH}_3\text{COO}-$), propilato ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}-$), butirato, benzoato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-$), monofluoracetato, carboxilato de ciclohexilo, carbometoxi ($-\text{COOCH}_3$), carboetoxi ($-\text{COOC}_2\text{H}_5$), carbopropoxi, etc. Los restos típicos $\text{CH}_2\text{CH}-$ pueden incluir, por tanto, por ejemplo, acetato de vinilo, propilato de vinilo, benzoato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo (en los que uno de los hidrógenos de la fórmula está reemplazado por el grupo metilo), acrilato de etilo, etc.

- 25 El copolímero de etileno-acrilato de metilo es un copolímero de acrilato de vinilo común. Estos copolímeros se forman por la polimerización de etileno y acrilatos de alquilo tales como acrilato de metilo $\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_3)\}$ o etil acrilato ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)$), acrilato de propilo, acrilato de butilo, etc. El copolímero de etileno-ácido acrílico es otro ejemplo de un copolímero de acrilato de vinilo común.

- 30 Los copolímeros de etileno-éster que son útiles en las capas de adhesión descritas en el presente documento tienen un índice de fusión (I_2 , 190 °C, 2,16 kg, ASTM 1238) dentro del intervalo de desde 0,05 o 0,08 o 0,1 o 0,15 a un límite superior de 2 o 5 o 8 o 10 dg/min en un modo de realización. En determinados modos de realización, los copolímeros de etileno-éster que son útiles en las capas de adhesión descritas en el presente documento tienen una densidad (ASTM D-1505) dentro del intervalo de desde 0,910 o 0,915 o 0,920 o 0,930 a un límite superior de 0,945 o 0,950 o 0,955 o 0,960 g/cm^3 . Por tanto, una densidad ejemplar está dentro del intervalo de desde 0,930 a 0,950 g/cm^3 .

- 35 Los copolímeros de etileno-éster que son útiles en las capas de adhesión descritas en el presente documento tienen un módulo secante DM del 1 % (ASTM D 882, 100 μm película) dentro del intervalo de desde 10 o 20 o 30 a un límite superior de 70 o 80 o 100 MPa en un modo de realización; y tiene un módulo secante DT del 1 % dentro del intervalo de desde 10 o 20 o 30 a un límite superior de 70 o 80 o 100 MPa en un modo de realización. Los copolímeros de etileno-éster que son útiles en las capas de adhesión descritas en el presente documento tienen un alargamiento de rotura (ASTM D882, 100 μm película) mayor del 200 % en un modo de realización, y mayor del 300 % en otro modo de realización, y mayor del 400 % en otro modo de realización más, y dentro del intervalo de desde el 100 al 1000 % en un modo de realización, y dentro del intervalo de desde el 200 o 300 a un límite superior del 700 o 800 % en otro modo de realización más, tanto en DT como DM. Los ejemplos de copolímero de etileno-éster comercialmente útiles incluyen Escorene™ Ultra EVAs (ExxonMobil Chemical Co.).

- 45 Los componentes que componen la capa de adhesión pueden variar dependiendo de la aplicación en la que se usarán las películas, y también dependiendo de la identidad de la capa superficial. Típicamente, se elegirá una capa de adhesión que sea compatible tanto como la capa de núcleo a base de propileno como con la capa superficial. En un modo de realización, cuando la capa superficial comprende un copolímero estirénico, la capa de adhesión consiste en un copolímero estirénico; y en otro modo de realización, cuando la capa superficial comprende un copolímero de poliéster, la capa de adhesión consiste en un copolímero de etileno-éster o una poliolefina modificada polar, o una combinación de los dos.

- 50 Los ejemplos comerciales de otros materiales de capa de adhesión adecuados incluyen etileno-acetato de vinilo modificado con anhídrido maleico, tal como la resina adhesiva Bynel™ E418 (DuPont), y un terpolímero ácido Escor™ ATX 325 (ExxonMobil Chemical), que es una resina a base de etileno que tiene ambas funcionalidades éster y acrílico, y poliolefina modificada Admer™ AT 1955A (Mitsui), o resinas Bynel™ (DuPont) o resinas SE810 (Mitsui).

- 55 En determinados modos de realización, el grosor promedio de la capa de adhesión está dentro del intervalo de desde 0,5 o 1 a un límite superior de 4 o 5 o 6 μm . Por tanto, un grosor promedio de capa de adhesión ejemplar está dentro del intervalo de desde 1 a 6 μm .

Procedimiento de fabricación

Las películas descritas en el presente documento se pueden fabricar por cualquier técnica adecuada conocida en la técnica, tal como un procedimiento tensor o de soplado, LISIM™, y otros. Además, las condiciones de trabajo, ajustes de temperatura, velocidades de línea, etc. variarán dependiendo del tipo y del tamaño de equipo usado. No obstante, en general, se describe aquí un procedimiento de fabricación de las películas descritas en esta memoria descriptiva. En un modo de realización particular, las películas se forman y se orientan biaxialmente usando el procedimiento "tensor". En el procedimiento tensor, se pueden lograr velocidades de línea mayores de 100 m/min a 400 m/min o más, y salidas mayores de 2000 kg/h a 4000 kg/h o más. En el proceso tensor, las láminas/películas de los diversos materiales se mezclan en fusión y coextruyen, tal como a través de un cabezal de molde de 3, 4, 5, 7 capas, en la estructura de película deseada. Se pueden usar extrusoras que varían de diámetro de 70 o 100 mm a 300 o 400 mm, y las proporciones de longitud con relación al diámetro varían de 10/1 a 50/1 para mezclar en fundido los materiales de capa fundidos, las corrientes de fundido se dosifican a continuación al molde que tiene hueco(s) de molde dentro del intervalo de desde 0,5 o 1 a un límite superior de 3 o 4 o 5 o 6 mm. Después, la película extrudida se enfría usando aire, agua o ambos. Típicamente, un rodillo individual, de gran diámetro, sumergido parcialmente en un baño de agua, o dos rodillos refrigeradores grandes ajustados a de 20 o 30 a 40 o 50 o 60 o 70 °C son medios de refrigeración adecuados. A medida que se extrude la película, se usan una cuchilla de aire y sujeción de bordes para proporcionar un contacto íntimo entre el rodillo de fundido y de refrigeración.

Corriente abajo de la primera etapa de refrigeración en este modo de realización del procedimiento tensor, se recalienta la película no orientada hasta una temperatura de desde 80 a 100 o 120 o 150 °C, en un modo de realización por cualquier medio adecuado tal como rodillos de envoltura en S calentados, y a continuación se pasa entre los rodillos a velocidad diferencial estrechamente espaciados para lograr una orientación en la dirección de la máquina ("ODM"). Se entiende por los expertos en la técnica que este intervalo de temperatura puede variar dependiendo del equipo, y en particular, de la identidad y la composición de los componentes que conforman la película. De forma ideal, la temperatura estará por debajo de la que funde la película, o que provoca que se vuelva pegajosa y se adhiera al equipo, pero lo suficientemente alta como para facilitar el procedimiento de orientación en la dirección de la máquina. Dichas temperaturas a las que se hace referencia en el presente documento se refieren a la propia temperatura de la película. La temperatura de la película se puede medir usando, por ejemplo, espectroscopía de infrarrojo, con la fuente orientada a la película a medida que se está procesando; los expertos en la técnica entenderán que para películas transparentes, la medida de la temperatura de película real no será tan precisa. En este caso, los expertos en la técnica pueden estimar la temperatura de la película conociendo la temperatura del aire o del rodillo inmediatamente adyacente a la película medida por cualquier medio adecuado. El medio de calentamiento para la línea de película se puede ajustar a cualquier nivel de calentamiento apropiado, dependiendo del instrumental, para lograr las temperaturas de película establecidas.

La película alargada y afinada se enfría y se pasa a la sección tensora de la línea para su orientación en dirección transversal ("ODT"). La sección tensora en DT tiene al menos tres zonas en las que se puede controlar la temperatura, y las temperaturas establecidas en el presente documento para la ODT son las temperaturas de las zonas. En primer lugar, los bordes de la lámina se agarran con pinzas mecánicas en cadenas continuas y se empujan dentro de un horno de aire caliente controlado de forma precisa, largo, para una etapa de precalentamiento. La temperatura de la zona varía de 100 o 110 a 150 o 170 o 180 °C en la etapa de pre-calentamiento. De nuevo, la temperatura estará por debajo de la que funde la película, o que provoca que se vuelva pegajosa y se adhiera al equipo, pero lo suficientemente alta como para facilitar la etapa de orientación en la dirección transversal. A continuación, los bordes de la lámina se agarran con pinzas mecánicas en cadenas continuas y se empujan dentro de un horno de aire caliente controlado de forma precisa, largo, para un estiramiento transversal o "zona de estiramiento". A medida que las cadenas tensoras divergen una cantidad deseada para estirar la película en dirección transversal, la temperatura de la zona de estiramiento disminuye de 2 o 5 a 15 o 20 o 30 to 40 °C por debajo de la temperatura de la zona de etapa de precalentamiento. Después del estiramiento para lograr una orientación transversal en la película, a continuación se enfría la película en una zona de "templado" o "enfriamiento" de 5 a 10 o 15 o 20 o 30 o 40 °C por debajo de la temperatura de la zona de estiramiento, manteniendo o disminuyendo ligeramente (en no más de un 5 %) la cantidad de estirado, seguido de la liberación de las pinzas antes de recortar el borde, imprimir, opcionalmente coronal, y/u otro tratamiento que pueda tener lugar, seguido de devanado.

Por tanto, la orientación DT se logra por las etapas de precalentamiento de la película habiendo orientado en dirección de la máquina, seguido de estiramiento a una menor temperatura, y a continuación seguido de una etapa de enfriamiento a una menor temperatura. En un modo de realización, las películas descritas en el presente documento se forman impartiendo una orientación transversal por un procedimiento de precalentar en primer lugar la película, seguido de una disminución en la temperatura de película dentro del intervalo de desde 2 o 5 °C a 10 o 15 o 20 o 30 o 40 °C con relación a la temperatura de precalentamiento mientras se realiza la orientación transversal de la película, seguido de una disminución adicional de la temperatura de película dentro del intervalo de desde 5 °C a 10 o 15 o 20 o 30 o 40 °C con relación a la temperatura de estiramiento. La última etapa ayuda a impartir las características retráctiles DT de las películas descritas en el presente documento. Por tanto, por ejemplo, cuando la temperatura de la zona de precalentamiento es de 118 °C, la temperatura de la zona de estirado puede ser de 108 °C, y la zona de enfriamiento puede ser de 93 °C, o cualquier temperatura dentro de los intervalos divulgados. Las etapas se llevan a cabo durante un tiempo suficiente para afectar a las propiedades de película deseadas como entenderán los expertos en la técnica.

En las películas descritas en el presente documento, las películas se estiran de 1,1 a 2 o 2,5 veces en la dirección de la máquina, y de 4 o 5 a 8 o 9 o 10 veces en dirección transversal. A continuación, las películas orientadas se pueden sellar usando un adhesivo de fundido en caliente o se pueden sellar usando un disolvente tal como tetrahidrofurano, preferentemente se sellan con disolvente, para formar un tubo o "manguito" que se pueden contraer con calor sobre un frasco u otro artículo para formar una etiqueta sobre el frasco.

El grosor y la identidad de las capas superficiales y adhesión se eligen de determinados modos de realización para mantener una resistencia a la tracción deseable de las películas. En determinados modos de realización, las películas descritas en el presente documento tienen una resistencia a la tracción DT (ASTM 882) de desde 100 o 125 MPa a un límite superior de 350 o 400 MPa. En determinados modos de realización, las películas descritas en el presente documento tienen una resistencia a la tracción DM de desde 20 o 25 MPa a un límite superior de 55 o 60 o 70 MPa. Por tanto, un intervalo ejemplar de resistencia a la tracción DM está dentro del intervalo de desde 20 a 60 MPa, y de 125 a 400 MPa para resistencia a la tracción DT.

Por tanto, en un aspecto de las películas descritas en el presente documento es una película que comprende al menos una capa de núcleo, al menos una capa superficial, y una capa de adhesión entre las dos, en la que el núcleo comprende polipropileno (y consiste esencialmente en, en un modo de realización particular) del 0 al 30 % en peso, en peso de la capa de núcleo, y un copolímero de propileno- α -olefina aleatorio del 70 al 100 % en peso que comprende α -olefinas dentro del intervalo de desde el 1 al 10 % en peso, la α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno y α -olefinas C₄ a C₁₂, teniendo además el copolímero de propileno- α -olefina aleatorio una MWD dentro del intervalo de desde 1,2 a 4,5 y un punto de fusión dentro del intervalo de desde 110 a 150 °C; en la que la película posee una resistencia a la tracción DT de desde 100 a 400 MPa y resistencia a la tracción DM de desde 20 a 70 MPa. En un modo de realización particular, el valor Haze de esta película es menor del 10 %. En otro modo de realización más particular, la capa de adhesión comprende un material adherible a la capa superficial y de núcleo. En otro modo de realización particular, la capa superficial comprende un material sellable con disolvente, en la que el disolvente es tetrahidrofurano o un disolvente similar que puede disolver al menos parcialmente copolímeros estirénicos y/o de poliéster como se describe en el presente documento. En el presente documento se describen otros modos de realización de la película, capa superficial, capa de núcleo y capas de adhesión. En determinados modos de realización de este aspecto de la película, los polímeros a base de etileno no están sustancialmente presentes en la capa de núcleo; y en otro modo de realización más, las resinas de hidrocarburo no están sustancialmente presentes en la capa de núcleo.

Las películas descritas en el presente documento tienen utilidad en muchas aplicaciones. Determinadas aplicaciones son ideales tales como, por ejemplo, etiquetado, recubrimiento, y/o envasado de materiales tales como frascos, tubos y otros artículos cilíndricos, en especial frascos, tubos y artículos cilíndricos que tienen una forma contorneada. Otros usos de las películas incluyen recubrir cajas, placas y otros recipientes.

En determinadas aplicaciones de las películas es deseable afectar a la contracción a lo largo de un único eje sin que se contraiga sustancialmente en el otro eje, lo que logran las películas descritas en el presente documento. Por ejemplo, en el procedimiento de etiquetado de frascos por contracción de un tubo de material termorretráctil, si la película se contrae demasiado a lo largo de su longitud, puede que la etiqueta no se posicione correctamente sino que se coloque por encima de la posición deseada después de la contracción. Este problema se resuelve en las películas actuales. Además, la impresión y otros procedimientos de conversión de dichas superficies de etiqueta requieren estabilidad térmica al menos en una dirección, preferentemente en ambas direcciones, para cumplir los requisitos de maquinabilidad. De forma ideal, las películas no deben contraerse durante el procesado, manejo y envío; y preferentemente, las películas se contraen sólo al inducir la contracción como por calentamiento de la película cuando se aplica a una superficie que se va a usar como etiqueta, etc.

Otra utilidad de las películas es su densidad global menor que la densidad de los materiales a los que están asociadas (frasco, recipiente, etc.), facilitando así la recuperación de la etiqueta (película) del artículo al que está unida. Esto se lleva a cabo en parte por el uso de capas de núcleo a base de poliolefina, y además, la predominancia de la poliolefina sobre otros materiales de mayor densidad. Por tanto, en determinados modos de realización de la invención, la(s) capa(s) de núcleo de las películas comprenden al menos el 70 % en peso del peso total de la película multicapa, y comprende al menos el 80 % en peso en otro modo de realización.

Ejemplos

Las tablas 1-3 a continuación demuestran ejemplos no limitantes de estructuras de películas de 5 capas descritas en el presente documento, con el grosor promedio de cada capa de película y componentes de materiales de esa capa descritos en filas que representan capas individuales de estructuras "STCTS" (capa de C=núcleo (*core*), S=superficial (*skin*), T=adhesión (*tie*)). En las tablas, "KR-01" es copolímero de estireno-butadieno K-Resin KR-01 (Chevron Phillips); "GPPS" es poliestireno de uso general EA3400 (Chevron Phillips); "DK-11" es copolímero de estireno-butadieno K-Resin DK-11 (Chevron Phillips); "Eastar 6763" es un polímero de poliéster tereftalato glicol (Eastman); y "Admer AT 1955A" es un elastómero de poliolefina modificada con grupo polar (Mitsui). El "antibloqueo" en los ejemplos 1 y 2 fue un lote maestro del 30 % en peso de sílice microcristalino; se añadió el lote maestro de modo que el antibloqueo estaba presente en las capas superficiales aproximadamente en un 0,6 % en peso. El "SEBS" usado

en las capas de adhesión del ejemplo 3 fue Asahi Tufftec H1041. Además, en el ejemplo 3, estuvo presente un lote maestro antibloque (SKR-17) en las capas superficiales.

5 El "copolímero de propileno- α -olefina m-aleatorio" en los ejemplos 1, 2 y 3 son copolímero de propileno- α -olefina aleatorio producido con metaloceno EOD01-05 con un índice de fluidez (230/2,16) de 8 dg/min y EOD03-01 con un índice de fluidez (230/2,16) de 3 dg/min (Total), ambos con un punto de fusión de aproximadamente 117-123 °C y densidad de aproximadamente 0,895 g/cm³. El homopolímero de propileno en el ejemplo 3 es Total 3371.

10 Las coextrusiones y la producción de la película se realizaron usando una línea tensora con una extrusora de 3,5 pulgadas (8,89 cm) que tiene una proporción L/D de 32/1 extrusora de un solo husillo que tiene un multi-tamiz de malla 40/80/100/40, y el molde que tiene un hueco de molde de 2-4 mm, a continuación se orientó la película en un procedimiento tensor con una velocidad de línea de aproximadamente 20-30 metros/min. Dentro del bloque de alimentación, se conformaron en capas los materiales de película para formar la corriente de fundido multicapa. La corriente de fundido se alimentó en un molde de lámina de fundido por ranura u otro tipo de molde para formar la lámina multicapa. A medida que la lámina sale del molde, se enfría de inmediato por el uso de un tambor de refrigeración y/o un baño de agua a una temperatura de aproximadamente 55 a 60 °C.

15 Inmediatamente después de enfriar, se alimentaron las láminas compuestas en un aparato para la orientación DM del material plástico. Las láminas compuestas se alimentaron en un conjunto de rodillos calentados de velocidad diferencial para estirar la lámina en la dirección de la máquina hasta un grado de aproximadamente 1,3 veces a una temperatura de aproximadamente 88 °C. A continuación, se alimentó la lámina a un marco de tensado donde se precalentó en primer lugar hasta una temperatura de aproximadamente 125 °C (115-135 °C), seguido de estiramiento en la dirección transversal hasta un grado de aproximadamente 8 veces a una temperatura de aproximadamente 117 °C (107-127 °C), seguido de una etapa de enfriamiento a aproximadamente 97 °C (93-103 °C), donde se juntaron los rieles ligeramente.

20 Finalmente, la lámina se puede someter opcionalmente a un tratamiento de descarga de corona de la manera conocida para mejorar sus características de superficie, en particular su capacidad de impresión. La composición de cada película se muestra en las tablas 1-3.

25

Tabla 1. Película de ejemplo 1

Capa	Grosor μm	Composición
S	4	Copolímero SBS (KR-01) + GPPS 20 % + antibloque
T	2	Copolímero SBS (DK-11)
C	39	Copolímero de propileno- α -olefina m-aleatorio
T	2	Copolímero SBS (DK-11)
S	4	Copolímero SBS (KR-01)+ GPPS 20 % + antibloque

Tabla 2. Película de ejemplo 2

Capa	Grosor μm	Composición
S	4	PETG (Eastar 6763) + antibloque
T	2	Poliolefina modificada polar (Admer AT1955A)
C	39	Copolímero de propileno- α -olefina m-aleatorio
T	2	Poliolefina modificada polar (Admer AT1955A)
S	4	PETG (Eastar 6763) + antibloque

Tabla 3. Película de ejemplo 3

Capa	Grosor μm	Composición
S	5,1	Copolímero SBS (KR-01) + antibloque
T	1	SEBS
C	39	Copolímero de propileno- α -olefina m-aleatorio + PP 25 %
T	1	SEBS
S	5,1	Copolímero SBS (KR-01) + antibloque

El porcentaje de contracción (estabilidad dimensional) se midió de acuerdo con una versión modificada de ASTM D1204. Las dos pruebas siguieron los mismos principios pero difirieron en algunos protocolos específicos. De acuerdo con el procedimiento EMCT, la prueba de medida implica colocar una muestra de película de 2,54 cm por 17,78 cm en un horno de convección controlado a una temperatura objetivo (típicamente 135° C) durante 7 minutos e informar del cambio desde la dimensión original como un valor de porcentaje. Para el % de contracción DM, la muestra es larga (17,78 cm) en dirección DM y corta (2,54 cm) en dirección DT y viceversa para el % de contracción DT. Por tanto, porcentaje de contracción DM = (dimensión DM inicial - dimensión DM final)/(dimensión DM inicial)x 100. Para películas de polipropileno de contracción baja a no retráctiles, se informa del porcentaje de estabilidad dimensional en lugar del porcentaje de contracción. Porcentaje de estabilidad dimensional DM = [(dimensión DM final - dimensión DM inicial)/(dimensión DM inicial)]x 100.

Otros procedimientos de prueba incluyen:

- Se midieron el módulo de tracción y la resistencia a la tracción de acuerdo con ASTM D882.
- Se midió el grosor de película usando un micrómetro o micrómetro láser y se informó como un grosor promedio.
- Se informó del valor Haze como un porcentaje (%), se midió como se especifica por ASTM D1003.
- Se midió la elongación de acuerdo con ASTM D882.
- Se midió la rigidez Gurley de acuerdo con ASTM D6125, Tappi T 543, unidades en mg de fuerza. Se usaron muestras más cortas que lo indicado en Tappi y ASTM, puesto que las películas OPP están en el extremo inferior del intervalo medible, se usaron muestras de 2x1 pulgadas (5,08x2,54 cm).

Tabla 4. Propiedades de película orientada biaxialmente

N.º de ejemplo	Estabilidad dimensional, % DM/DT			Turbidez, %	Rigidez Gurley, DM/DT	Módulo, MPa DM/DT	Resistencia a la tracción, MPa DM/DT
	107 °C	121 °C	135 °C				
1	1/-40	3/-74	-1/-79	1,1	8,9/10,7	1221/1318	28/172
2	-0/-33	4/-70	2/-78	3,9	8,9/9,6	1118/1387	28/150
3	-1/-23	-1/-44	-2/-65	1,8	7,1/10,4	1070/1684	37/212

Ejemplos comparativos

Si bien es posible el uso de una gran amplia variedad de combinaciones de resinas de núcleo de poliolefina, muchas no proporcionan un buen equilibrio de las propiedades de idoneidad de uso y operabilidad. Los ejemplos comparativos 4-7 ilustran algunas combinaciones de núcleo que no se realizaron bien. Las películas se formaron de manera similar a lo descrito en los ejemplos inventivos. La identidad de los componentes es como se describe en las tablas 5-7, excepto para los componentes de núcleo que se identifican en las tablas. El "copolímero EP aleatorio, catalizado con metaloceno (Tf ~114 °C)" y el "copolímero EP aleatorio producido con metaloceno (Tf ~117-123 °C)" son ambos copolímeros producidos con metaloceno que tienen el punto de fusión (o intervalo) establecido. Los comentarios generales sobre el rendimiento de las películas se resumen en la tabla 9.

Tabla 5. Estructura de película del ejemplo comparativo 4

Capa	Grosor µm	Composición
S	4	Copolímero SBS (DK-11) + Antibloque
T	1	SEBS(AsahiH1041)
C	41	Copolímero EP aleatorio, catalizado con Ziegler-Natta (Total 8573) (Tf=135 °C)
T	1	SEBS(AsahiH1041)
S	4	Copolímero SBS (DK-11) + Antibloque

Tabla 6. Estructura de película del ejemplo comparativo 5

Capa	Grosor μm	Composición
S	5	Copolímero SBS (DK-11) + Antibloque
T	1	SEBS(AsahiH1041)
C	39	Copolímero EP aleatorio, producido con metaloceno al 50 % ($T_f \sim 117-123 \text{ }^\circ\text{C}$) + PP 50 % (Total 3371)
T	1	SEBS(AsahiH1041)
S	5	Copolímero SBS (DK-11) + Antibloque

Tabla 7. Estructura de película del ejemplo comparativo 6

Capa	Grosor μm	Composición
S	1	Copolímero EP (Total 8573)
C	49	Copolímero EP aleatorio, producido con metaloceno 85 % ($T_f \sim 114 \text{ }^\circ\text{C}$) + resina de hidrocarburo 15 % ($T_{\text{rebl}}=120 \text{ }^\circ\text{C}$)
S	1	Copolímero EP (Total 8573)

5 Tabla 8. Estructura de película del ejemplo comparativo 7

Capa	Grosor μm	Composición
S	1,3	Copolímero EP (Total 8573HB)
C	48	LDPE 70 % (ExxonMobil LD071 .LR, $T_f = 113 \text{ }^\circ\text{C}$) + LLDPE 30 % (ExxonMobil LL3002,32, $T_f = 124 \text{ }^\circ\text{C}$)
T	1,3	Copolímero EP (Total 8573HB)

Tabla 9. Resultados generales de las películas comparativas

Ejemplo comparativo N.º	Resina de núcleo	Resultados
4	Copolímero EP Z-N 100 %	Mala operabilidad, baja resistencia de red
5	PP $\geq 50 \%$	Temperaturas de iniciación de contracción altas
6	Copolímero m-EP + HCR	Baja rigidez, mala operabilidad, contracción DM alta
7	LDPE + LLDPE	Contracción DM alta, malas propiedades mecánicas y resistencia de red

10 En la tabla se muestra un resumen de las propiedades físicas para los ejemplos comparativos 5-7. El ejemplo comparativo 4 ni siquiera se pudo producir debido a la mala resistencia en red lo que dio como resultado fracturas en el horno TDO. El ejemplo comparativo 5 tenía propiedades mecánicas mejoradas y una buena operabilidad, pero la temperatura de iniciación de contracción (temperatura mínima para obtener contracción de la película en la DT) se desplaza significativamente más alto y la DT aún es menor del 50 % a 135°F. El ejemplo comparativo 6 presentó resistencia al fundido mucho peor en comparación con el núcleo de copolímero m-EP al 100 %, haciendo que fuera difícil de producir. La adición de resina de hidrocarburo ("HCR") al núcleo también comprometió la rigidez e incrementó la contracción DM significativamente. El ejemplo comparativo 7 fue difícil de producir debido a la mala resistencia de red y problemas del moldeo, y es evidente en propiedades de resistencia mecánica bajas.

15

Tabla 10. Propiedades de los ejemplos comparativos

Ejemplo comparativo N.º	Estabilidad dimensional, % DM/DT			Turbidez	Rigidez Gurley, DM/DT	Módulo, MPa DM/DT	Tracción, MPa DM/DT
	107 °C	121 °C	135 °C				
5	-3/-24	-5/-35	-7/-48	3,3	7,8/10,0	1166/1566	41/155
6	-3/-21	-13/-48	-26/-63	2,3	5,1/8,8	1028/1145	40/163
7	-2/-31	-11/-72	-15/-71	3,4	6,4/8,5	642/821	24/87

REIVINDICACIONES

1. Una película que comprende,
 - (a) al menos una capa superficial que comprende un material sellable con disolvente seleccionado de copolímero estirénicos y copolímeros de poliéster;
- 5 (b) al menos una capa de núcleo que comprende:
 - (i) del 0 al 30 % en peso, en peso de la capa de núcleo, de polipropileno, y
 - (ii) del 70 al 100 % en peso de un copolímero de propileno- α -olefina aleatorio que tiene α -olefinas dentro del intervalo de desde el 1 al 10 %, en peso del copolímero, la α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno y α -olefinas C₄ a C₁₂, y que tiene una MWD dentro del intervalo de desde 1,2 a 4,5 y un punto de fusión dentro del intervalo de desde 110 a 150 °C producido usando una composición de catalizador de metaloceno; y
- 10 (c) al menos una capa de adhesión entre cada una,

en la que la capa superficial comprende un copolímero estirénico, la capa de adhesión consiste en un copolímero estirénico; y en la que cuando la capa superficial comprende un copolímero de poliéster, la capa de adhesión
- 15 consiste en un copolímero de etileno-éster o una poliolefina modificada polar.
2. La película de la reivindicación 1, en la que cada copolímero estirénico tiene unidades derivadas de estireno dentro del intervalo de desde el 50 al 90 % en peso y un índice de fluidez dentro del intervalo de desde 1 a 20 dg/min (200 °C, 5,0 kg).
- 20 3. La película de la reivindicación 1 o 2, en la que cada copolímero estirénico tiene un módulo de flexión (0,250 en, ASTM D790) menor de 2500 MPa.
4. La película de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el copolímero estirénico es copolímero de estireno-butadieno.
5. La película de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el copolímero de poliéster es un copolímero de polietileno-tereftalato glicol.
- 25 6. La película de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una resistencia a la tracción DT de desde 100 a 400 MPa y una resistencia a la tracción DM dentro del intervalo de desde 20 a 70 MPa.
7. La película de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la película se está orientada biaxialmente.
8. La película de la reivindicación 7, en la que la película se ha orientado de 1,1 a 2,5 veces en la dirección de la máquina y de 4 a 10 veces en la dirección transversal.
- 30 9. Un procedimiento para la formación de una película orientada biaxialmente de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende coextruir una capa de núcleo, una capa superficial, y una capa de adhesión entre la capa de núcleo y la capa superficial para formar una capa no orientada, seguido de estirar la película no orientada de 1,1 a 2,5 veces en la dirección de la máquina y de 4 a 10 veces en la dirección transversal en un aparato tensor que tiene al menos tres zonas; seguido de aislar una película orientada biaxialmente; en la que se imparte la orientación transversal a la película precalentando en primer lugar la película en una zona de precalentamiento, seguido de una disminución en la temperatura en una zona de estirado dentro del intervalo de desde 2 a 40 °C con relación a la temperatura de la zona de precalentamiento mientras que se realiza la orientación transversal (estiramiento) de la película, seguido de una disminución adicional de la temperatura en una zona de enfriamiento dentro del intervalo de desde 5 a 40 °C con relación a la temperatura de la zona de estirado.
- 35 40
10. Una etiqueta de manga que comprende la película de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.