

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 777**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2010 PCT/US2010/033842**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.11.2010 WO10129751**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2010 E 10719857 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2427334**

54 Título: **Películas multicapa a base de polipropileno termosellables y orientadas para aplicaciones retráctiles**

30 Prioridad:

08.05.2009 US 176598 P

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

03.08.2017

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**ARROYO VILLAN, MARIA;
PATEL, RAJEN;
HATLEWICK, JULIE;
MCGEE, ROBERT y
SKAPIK, STEPHEN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 628 777 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 multicapa a base de polipropileno termosellables y orientadas para aplicaciones retráctiles

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una película multicapa retráctil termosellable orientada que comprende una primera y una segunda capa superficial, comprendiendo cada capa superficial un homopolímero de polipropileno, y al menos una capa central que comprende un plastómero o elastómero a base de propileno ("PBPE"). Preferiblemente, las películas se orientan principalmente, bien en la dirección de la máquina (MD) o bien en la dirección transversal (CD) a la misma. Estas películas son ideales para su uso como etiquetas retráctiles que se pueden aplicar, bien como mangas retráctiles en CD o bien utilizando un procedimiento de laminación en continuo. 10 Idealmente, las películas tienen una densidad total menor que $1,0 \text{ g/cm}^3$, para facilitar las labores de reciclado utilizando técnicas de separación por flotación en agua.

Antecedentes y compendio de la invención

15 Las etiquetas retráctiles generalmente se agrupan en dos categorías: etiquetas tubulares retráctiles envolventes (ROSO) y etiquetas del tipo manga (etiquetas de manga). Las etiquetas ROSO son láminas de película que se envuelven alrededor de un envase. Las etiquetas de manga son de configuración tubular y se ajustan alrededor del envase colocándose sobre el envase. La aplicación de calor a una etiqueta retráctil que está alrededor de un envase provoca que la etiqueta se contraiga y se conforme al envase.

20 Para conformarse a un envase, cada tipo de etiqueta debe contraerse preferentemente (es decir, en mayor medida en una dirección que en otra dirección) en la dirección que se extiende circunferencialmente alrededor del envase. Las películas ROSO se colocan en el envase con la dirección de la máquina (MD) de la película, extendiéndose circunferencialmente alrededor del envase. Por ello, las películas ROSO se encogen principalmente en la dirección de la máquina (MD) de la película, debido a la orientación preferente de la dirección de la máquina (MDO). Por el contrario, las etiquetas de manga se colocan típicamente en el envase con la dirección transversal de la etiqueta (TD) (también conocida como la dirección transversal o "CD", por las siglas del inglés "cross direction"), 25 extendiéndose circunferencialmente alrededor del envase. Por ello, las etiquetas de manga se contraen principalmente en la dirección transversal de la película (TD), debido a la orientación preferente de la dirección transversal (TDO). Tanto si la película es MDO como TDO, se prefiere que las películas presenten una contracción relativamente pequeña en la dirección transversal (a saber, la dirección perpendicular 90° a la dirección de la orientación preferente).

30 Las etiquetas ROSO son particularmente deseables frente a las etiquetas de manga porque conllevan menos tratamiento y son menos costosas de producir. Típicamente, las etiquetas ROSO se encuentran en forma de rollos que resultan de imprimir sobre una película orientada en un procedimiento de banda continua. Por el contrario, las etiquetas de manga, aunque también están disponibles en forma de rollos, requieren imprimir, cortar y pegar en mangas, antes de enrollarlas en forma de rollos, lo que complica el procedimiento de fabricación y aumenta los 35 costes de fabricación de las etiquetas de manga con respecto a las etiquetas ROSO. Por otra parte, orientar las películas en la TD para las etiquetas de manga tiende a ser más caro debido al coste relativamente más alto del equipo que el que orienta las películas en la dirección MD para las etiquetas ROSO. Adicionalmente, la aplicación de las etiquetas ROSO en envases es típicamente un procedimiento más rápido que la aplicación de las etiquetas de manga.

40 Mientras que las etiquetas ROSO ofrecen ventajas en la velocidad de producción, históricamente las etiquetas de manga han disfrutado de ventajas en la extensión de la contracción alrededor del envase. Típicamente, las etiquetas de manga se contraen hasta un 70 por ciento (%) alrededor de la circunferencia del envase. Por el contrario, las películas ROSO típicas se fabrican en la actualidad predominantemente a partir de un homopolímero de polipropileno orientado, un polímero con una cristalinidad relativamente mayor. Estos materiales sólo muestran una 45 contracción de hasta aproximadamente 20% alrededor de la circunferencia del envase, a menos que la película se caliente a una temperatura por encima de la temperatura de fusión cristalina del homopolímero de polipropileno. Las etiquetas de manga ofrecen, además, la ventaja de no tener una junta de pegamento o de tener una junta de pegamento que se cura ampliamente antes de su aplicación al envase y, por lo tanto, pueden tolerar un esfuerzo de mayor magnitud durante la contracción. A las más altas temperaturas necesarias para contraer más del 20%, las 50 películas de homopolímero de polipropileno orientadas, los adhesivos de fusión en caliente, el adhesivo UV o los disolventes orgánicos utilizados típicamente para fabricar la costura, pueden fallar y la etiqueta de alrededor del envase soltarse. Es deseable evitar enteramente el uso de tales materiales selladores.

55 Adicionalmente, cuando un homopolímero de polipropileno se orienta en una sola dirección, la película tiende a escindirse en la dirección de la orientación. Por lo tanto, se aplica a menudo una cierta cuantía de orientación biaxial para conseguir una película más duradera, pero esto puede provocar una contracción indeseable en la dirección transversal. Por ello, es deseable obtener una película duradera que no requiera orientación biaxial.

A diferencia de las películas fabricadas con materiales tales como el copoliéster, el poliestireno y el poli(cloruro de vinilo) (PVC), el uso de películas a base de polipropileno también facilita el reciclado de botellas y etiquetas, ya que

la menor densidad de los materiales de polipropileno permite que la etiqueta se separe más fácilmente de las botellas de mayor densidad (por ejemplo, de poliéster). Incluso sería más beneficioso para el reciclado que la densidad de la película retráctil fuera menor que 1,0 g/cc, ya que esto permitiría utilizar técnicas de separación por flotación.

- 5 Por otra parte, las películas de menor densidad proporcionan ventajosamente un mayor rendimiento de película, o una mayor superficie/unidad de peso de película. Las etiquetas de mayor densidad disponibles, tales como las películas de copoliéster o PVC, no proporcionan ventajas similares.

Es deseable tener una película multicapa orientada que sea adecuada para aplicaciones de etiquetas ROSO o de manga retráctil.

- 10 Por consiguiente, en un primer aspecto, la presente invención es una película retráctil multicapa, orientada, que comprende: (a) una primera capa superficial que comprende de 50% a 100% en peso de la capa superficial de un polímero a base de propileno que tiene un punto de fusión mayor que 130°C; (b) al menos una capa central que comprende de 30% a 100% en peso de la capa central de un plastómero o elastómero a base de propileno, comprendiendo dicho plastómero o elastómero a base de propileno al menos un copolímero que comprende al menos 50 por ciento en peso de unidades derivadas de propileno y de 4 a 15% en peso de unidades derivadas de etileno; y (c) una segunda capa superficial que comprende de 50% a 100% en peso de la capa superficial de un polímero a base de propileno que tiene un punto de fusión mayor que 130°C. La película multicapa se puede orientar preferentemente en la dirección de la máquina, por ejemplo utilizando un conjunto de rodillos de MDO, o en la dirección transversal a la misma, por ejemplo utilizando el procedimiento de tensado. El plastómero o elastómero a base de propileno utilizado en la al menos una capa central se puede seleccionar preferiblemente para controlar la tensión de contracción de la película y la contracción de la película, dependiendo de las exigencias de la aplicación pretendida.

En otro aspecto, la presente invención es una etiqueta retráctil que comprende una película multicapa del primer aspecto en donde la película se ha impreso en uno o en ambos lados.

25 Descripción detallada de la invención

Las películas retráctiles multicapa, orientadas, de la presente invención comprenden una primera y una segunda capa superficial, comprendiendo cada capa superficial de 50% a 100% en peso de la capa superficial de un homopolímero de polipropileno y al menos una capa central que comprende de 75% a 100% en peso de la capa central de un plastómero o elastómero a base de propileno.

- 30 Opcionalmente, las películas multicapa pueden comprender una o más capas distintas entre las capas superficiales y la capa de poliolefina.

A. Capas superficiales

- 35 Cada capa superficial comprende de 50% a 100% en peso de la capa superficial de un polímero a base de propileno que tiene un punto de fusión mayor que 125°C. El polímero a base de propileno tiene preferiblemente un punto de fusión de aproximadamente 125°C a aproximadamente 170°C, más preferiblemente 130°C a 165°C, y lo más preferiblemente de 135°C a 160°C.

- 40 El polímero a base de propileno puede ser ventajosamente un homopolímero de polipropileno o un copolímero aleatorio a base de propileno (para los fines de esta aplicación, en "copolímero" se incluyen los terpolímeros). El homopolímero o el copolímero aleatorio de polipropileno preferidos tienen preferiblemente una velocidad de flujo en estado fundido (tal como se mide de acuerdo con la norma ASTM D1238, 2,16 kg, 230°C) de 1 a 30 g/10 min, más preferiblemente 5 a 10 g/10 min, lo más preferiblemente mayor o igual que 8 a 10 g/10 min.

El homopolímero de polipropileno puede ser un homopolímero de polipropileno isotáctico que tiene una isotacticidad de aproximadamente 89 a 99% (tal como se mide mediante espectroscopia de RMN de ¹³C que utiliza pentadas meso).

- 45 El homopolímero o el copolímero aleatorio de polipropileno preferidos utilizados en las capas superficiales tienen una densidad mayor o igual que 0,89 g/cc, y puede ser hasta un máximo preferido de 0,91 g/cm.

El homopolímero o el copolímero aleatorio de polipropileno preferidos utilizados en las capas superficiales tienen una MWD mayor o igual que 3,5, preferiblemente mayor o igual que 4,0 o incluso 4,5.

- 50 El homopolímero o el copolímero aleatorio de polipropileno preferidos utilizados en las capas superficiales de las películas de la presente invención se pueden producir ventajosamente utilizando catalizadores de Ziegler-Natta o de metaloceno.

Preferiblemente, cada capa superficial comprende al menos 80% del homopolímero de polipropileno o el copolímero aleatorio de polipropileno, más preferiblemente al menos 90% del homopolímero de polipropileno o el copolímero

aleatorio de polipropileno, y ventajosamente puede comprender esencialmente todo el material polímero utilizado en la capa superficial.

5 Los ejemplos de homopolímeros de polipropileno adecuados incluyen el DX5E66 o el H357-09RSB, producidos por The Dow Chemical Company, y los ejemplos de copolímeros aleatorios de polipropileno adecuados incluyen el DS6D21 o el DS6D81, también producidos por The Dow Chemical Company.

10 Cuando la capa superficial comprende una o más resinas distintas del homopolímero de propileno o el copolímero aleatorio de polipropileno, las otras resinas se deben seleccionar de modo que sean compatibles con el homopolímero de polipropileno o el copolímero aleatorio de polipropileno y, ventajosamente, pueden proporcionar una temperatura de contracción inferior. Las resinas adecuadas incluyen los plastómeros o elastómeros a base de propileno que se describen a continuación.

15 La capa superficial puede contener otros aditivos, tales como aceite mineral u otros plastificantes. Otros aditivos generalmente conocidos en la técnica incluyen materiales tales como materiales de carga inorgánicos, materiales de carga conductores, pigmentos, antioxidantes, eliminadores de ácido, retardantes de llama, absorbentes de ultravioleta, adyuvantes de tratamiento tales como estearato de cinc, adyuvantes de extrusión, aditivos de deslizamiento, modificadores de la permeabilidad, agentes antiestáticos, aditivos antibloqueo y otros polímeros termoplásticos.

20 Además, se contempla que en una o en ambas capas superficiales se puedan utilizar combinaciones de dos o más polímeros a base de propileno que tengan un punto de fusión mayor que 130°C (tales como los polímeros de un homopolímero de polipropileno y/o los copolímeros aleatorios de polipropileno preferidos). Cada capa superficial comprende preferiblemente de aproximadamente 5 por ciento en volumen a aproximadamente 25 por ciento en volumen del espesor total de la película. Más preferiblemente, cada capa superficial comprende no más del 10%, o incluso del 5%, del espesor total de la película.

La composición utilizada para las capas superficiales puede ser la misma para cada capa superficial, o puede ser diferente.

25 B. Capa central

30 Las películas multicapa de la presente invención también contienen una capa central que comprende un plastómero o elastómero a base de propileno o "PBPE". El PBPE comprende al menos un copolímero con al menos aproximadamente 50 por ciento en peso de unidades derivadas del propileno, y al menos aproximadamente 4 por ciento en peso de unidades derivadas de un comonomero distinto del propileno. Los elastómeros y/o plastómeros a base de propileno adecuados se describen en las patentes de EE.UU. 6.906.160; 6.919.407; 6.927.256; 6.960.635; 7.250.470; 7.250.471; y 7.344.775, cada una de las cuales se incorpora como referencia en su totalidad en la presente memoria.

35 De particular interés para uso en la presente invención son los PBPE de calidad reactor que tienen una MWD entre 2 y 4. Se pretende que el término "calidad reactor" sea tal como se define en la patente de EE.UU. 6.010.588, y se refiere, en general, a una resina de poliolefina cuya distribución de pesos moleculares (MWD, por sus siglas en inglés) o polidispersidad no se ha alterado sustancialmente después de la polimerización. Los PBPE preferidos tienen un calor de fusión (tal como se determina utilizando el método DSC descrito en la solicitud de patente de EE.UU. publicada 2008/0199673) menor que aproximadamente 90 julios/g, preferiblemente menor que aproximadamente 70 julios/g, más preferiblemente menor que aproximadamente 50 julios/g. Los PBPE utilizados en la capa central comprenden etileno como comonomero. Los PBPE preferidos tienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 15 por ciento de etileno, o de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 por ciento de etileno, o aproximadamente 4 a 9 por ciento de etileno, en peso del elastómero o plastómero a base de propileno.

45 En general, las unidades distintas del propileno del copolímero de propileno, PBPE, se derivan de al menos otro comonomero, que incluye el etileno, una α -olefina de C_{4-20} , un dieno de C_{4-20} , un compuesto de estireno y similares. Preferiblemente, el comonomero es al menos uno de etileno y una α -olefina de C_{4-12} , tal como 1-hexeno o 1-octeno. Preferiblemente, las unidades restantes del copolímero se derivan solamente del etileno, particularmente para los PBPE utilizados en la capa central.

50 La cantidad de comonomero en el elastómero o plastómero a base de propileno es función, al menos en parte, del tipo de comonomero y del deseado calor de fusión del copolímero. Si el comonomero es el etileno, entonces típicamente las unidades derivadas del comonomero comprenden no más de 15% en peso del copolímero. Si el polímero comprende al menos otro comonomero distinto del etileno, entonces la composición preferida tiene un calor de fusión aproximadamente en el intervalo del copolímero de propileno-etileno con aproximadamente 4 a 15% en peso de etileno.

55 El plastómero o elastómero a base de propileno de esta invención se puede fabricar mediante cualquier procedimiento, preferiblemente mediante el procedimiento en solución, e incluye los copolímeros fabricados con metaloceno, una catálisis de ligando heteroarílico, centrada de metal, no de metaloceno, o un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente. Estos copolímeros incluyen los copolímeros aleatorios. Los copolímeros de propileno de

ejemplo incluyen el polímero Exxon-Mobil VISTAMAXX™ y los elastómeros y plastómeros de propileno/etileno VERSIFY™ de The Dow Chemical Company.

5 La densidad de los elastómeros o plastómeros a base de propileno de esta invención es típicamente de al menos aproximadamente 0,850, puede ser al menos aproximadamente 0,860 y también puede ser al menos aproximadamente 0,865 gramos por centímetro cúbico (g/cm³), tal como se mide mediante la norma ASTM D-792. Preferiblemente, la densidad es menor que aproximadamente 0,89 g/cc.

10 El peso molecular promedio en peso (M_w) de los elastómeros o plastómeros a base de propileno de esta invención puede variar ampliamente, pero típicamente está entre aproximadamente 10.000 y 1.000.000, alternativamente entre aproximadamente 50.000 y 500.000 o entre 100.000 y 250.000 (entendiendo que el único límite en el valor mínimo o máximo del M_w es el establecido por consideraciones prácticas, tales como la procesabilidad).

15 La polidispersidad de los elastómeros o plastómeros a base de propileno de esta invención está típicamente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 4. "Polidispersidad estrecha", "distribución de pesos moleculares estrecha", "MWD estrecha" y términos similares indican una relación (M_w/M_n) entre el peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular medio numérico (M_n) menor que aproximadamente 3,5, puede ser menor que aproximadamente 3,0, también puede ser menor que aproximadamente 2,8 o incluso 2,5.

20 Los PBPE para uso en la presente invención tienen idealmente una MFR de 0,5 a 500 g/10 min, preferiblemente de aproximadamente 1 a 20, más preferiblemente de aproximadamente 2 a 10. La MFR particular seleccionada depende en parte de los métodos de fabricación previstos, tales como los procedimientos de película soplada, de revestimiento por extrusión, de extrusión de lámina, de moldeo por inyección o de película colada. La MFR para los copolímeros de propileno y etileno y/o una o más α-olefinas de C₄-C₂₀ se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1238, condición L (2,16 kg, 230 grados C).

De acuerdo con la siguiente correlación, se estimaron MFR mayores que aproximadamente 250:

$$MFR = 9 \times 10^{18} M_w^{-3,3584}$$

El M_w (gramos por mol) se midió utilizando cromatografía de penetración en gel.

25 El PBPE también se puede caracterizar en términos de su punto de fusión (T_m). La determinación del punto de fusión se realiza utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC). Como punto de fusión medido por DSC se utilizó la temperatura a la máxima velocidad de flujo de calor con respecto a una referencia lineal. La temperatura se elevó desde la temperatura ambiente hasta 200°C a 10°C/minuto, se mantuvo a 200°C durante 5 minutos, se disminuyó hasta 0°C a 10°C/minuto, se mantuvo a 0°C durante 5 minutos, y luego la temperatura se elevó desde 0°C hasta 200°C a 10°C/minuto. Se registraron las curvas de fusión y enfriamiento. Cuando estaban presentes varios picos de fusión, como punto de fusión se utilizó el punto de fusión a la temperatura máxima. Sobre este método se puede encontrar más información en la patente WO 2005/090427, incorporada en la presente memoria como referencia. El PBPE debe tener un punto de fusión medido por DSC en el intervalo de 50°C a 120°C, más preferiblemente mayor o igual que aproximadamente 80°C.

35 La capa central comprende preferiblemente de 30 a 100% en peso del PBPE, alternativamente al menos 40%, 50%, 60%, 80% del PBPE, 90% del PBPE, y, en algunas aplicaciones, puede ventajosamente comprender esencialmente todo el material polímero utilizado en la capa central. En general, las cantidades mayores del PBPE en la capa central proporcionan una mayor contracción, a una temperatura de contracción dada, pero tienden a reducir la rigidez a la flexión.

40 Cuando la capa central comprende una o más resinas distintas del PBPE, las resinas distintas se deben seleccionar de modo que sean compatibles con el PBPE, y se pueden utilizar ventajosamente para aumentar la rigidez de las películas. Las resinas adecuadas para uso con el PBPE en la capa central incluyen un copolímero aleatorio de polipropileno.

45 La capa central puede contener otros aditivos, tales como aceite mineral u otros plastificantes. Otros aditivos generalmente conocidos en la técnica incluyen materiales tales como materiales de carga inorgánicos, materiales de carga conductores, pigmentos, antioxidantes, eliminadores de ácido, retardantes de llama, absorbentes de ultravioleta, adyuvantes de tratamiento tales como estearato de cinc, adyuvantes de extrusión, aditivos de deslizamiento, modificadores de la permeabilidad, agentes antiestáticos, aditivos antibloqueo y otros polímeros termoplásticos.

50 También se contempla que en la capa central se puedan utilizar combinaciones de dos o más polímeros PBPE. La capa central comprende preferiblemente desde aproximadamente 50 por ciento en volumen, hasta aproximadamente 90 por ciento en volumen del espesor total de la película. Más preferiblemente, la capa central comprende al menos 60%, 70% o incluso 80% del espesor total de la película.

Película completa.

Se prefiere que las resinas utilizadas para cada una de las capas presentes en la película multicapa sean de tal modo que la densidad total de la película sea inferior a $1,0 \text{ g/cm}^3$, más preferiblemente menor que $0,95 \text{ g/cm}^3$, lo más preferiblemente menor que $0,92 \text{ g/cm}^3$, tal como se determina mediante la norma ASTM D-792.

- 5 Las películas de la presente invención están orientadas, lo que significa que tienen una orientación monoaxial o una orientación biaxial con una orientación preferente, bien en la dirección de la máquina (MD) o bien en la dirección transversal (CD) a la misma. La orientación preferente indica que esa orientación es mayor en la dirección de la máquina o en la dirección transversal a la misma, que en la otra dirección. La magnitud de la orientación es al menos el doble, preferiblemente al menos el triple y lo más preferiblemente al menos el cuádruple, bien en la MD o bien en la CD, dependiendo de la dirección de contracción deseada. Las películas retráctiles orientadas de la presente invención tienen generalmente una tensión de contracción mayor que aproximadamente 345 kPa (50 psi), preferiblemente mayor que 689 kPa (100 psi) a 135°C . No hay un límite superior claro para la relación de MDO, aunque las películas tienen típicamente una relación de MDO de 20 o menos. Las películas que tienen una relación de MDO mayor que 20 corren el riesgo de encogerse alrededor del envase en las aplicaciones de etiquetas ROSO con una fuerza tan alta que la costura de pegamento que sujeta la etiqueta alrededor de la botella puede debilitarse o fallar. Esto también es cierto para la relación de TDO en las aplicaciones de manga retráctil.

- 20 Se mide la relación de MDO para una etiqueta ROSO orientada en MD utilizando una muestra que tiene una longitud de 10 cm en MD y 2,5 cm en TD. Se coloca la muestra en un baño de aceite caliente (ASTM D2732) mantenido a al menos 10 grados C por encima del punto de fusión de la resina de punto de fusión más alto de la película, durante 30 segundos. Luego, se mide de nuevo la dimensión en MD. La relación entre las dimensiones en MD, antes y después de calentar, corresponde a la relación de MDO.

- 25 Se mide la relación de TDO para una etiqueta de manga retráctil orientada en TD utilizando una muestra que tiene una longitud de 10 cm en TD y 2,5 cm en MD. Se coloca la muestra en un baño de aceite caliente (ASTM D2732) mantenido por encima del punto de fusión de la resina de punto de fusión más alto de la película. Luego, se mide de nuevo la dimensión en TD. La relación entre las dimensiones en TD, antes y después de calentar, corresponde a la relación de TDO.

Las películas multicapa de la presente invención se pueden fabricar convenientemente antes de la etapa de orientación, utilizando el procedimiento de película colada, el procedimiento de película soplada, el procedimiento de revestimiento por extrusión o el procedimiento de laminación, siendo preferido el procedimiento de película colada.

- 30 Para ayudar a controlar la tensión de contracción, se puede elegir la temperatura de la película durante el estiramiento/orientación utilizado en el procedimiento de fabricación de la película. Preferiblemente, la temperatura de estiramiento de la película está entre aproximadamente 60°C y 150°C , más preferiblemente entre 70°C y 127°C .

- 35 Cuando se desea una orientación en MD, esto se puede conseguir convenientemente utilizando un conjunto de rodillos de MDO. Cuando se desea una orientación en CD, esto se puede conseguir convenientemente utilizando el procedimiento de tensado. Éstos y otros procedimientos para conseguir la orientación son bien conocidos en la técnica.

- 40 En particular, cuando las películas multicapa de la presente invención se han de utilizar en una etiqueta ROSO, la película debe tener una tensión de contracción menor que aproximadamente 3.447 kPa (500 psi), más preferiblemente menor que 2.758 kPa (400 psi), más preferiblemente menor que 2.068 kPa (300 psi), y lo más preferiblemente menor que aproximadamente 1.724 kPa (250 psi). Las etiquetas de manga pueden tolerar una mayor tensión de contracción. La tensión de contracción se determina de acuerdo con la norma ASTM D-2838.

- 45 Las películas de la presente invención muestran deseablemente una contracción a las temperaturas normales de aplicación de etiquetas retráctiles (por ejemplo, de 80°C a 140°C) en la dirección de la orientación preferida (cuando se orientan a una temperatura de 70°C a 130°C) del 20% o más, preferiblemente 30% o más, más preferiblemente 40% o más, aún más preferiblemente 50% o más, todavía más preferiblemente 60% o más, incluso todavía más preferiblemente 70% o más en la dirección orientada. Una contracción por debajo del 20% tiende a limitar indeseablemente la extensión en la que la película se puede conformar al contorno del envase. Si bien se desconoce el límite superior de la extensión de la contracción, ésta está por debajo del 100%.

- 50 Deseablemente, las películas muestran una contracción a las temperaturas normales de aplicación de etiquetas retráctiles (por ejemplo, de 80°C a 140°C) en la dirección opuesta a la orientación preferente (cuando se orientan a una temperatura de 70°C a 130°C) del 10% o menos, incluso más preferiblemente 5% o menos. Se debe entender que una contracción "menor que el 5%" también incluye el acrecentamiento, aunque el acrecentamiento debe ser minimizado.

- 55 La rigidez (rigidez a la flexión) de las películas multicapa de la presente invención es importante, entre otras razones, para el adecuado suministro de etiquetas ROSO a altas velocidades de línea. La rigidez de las películas multicapa orientadas en la dirección de la orientación preferida debe ser de al menos aproximadamente 10 unidades Gurley [1 unidad Gurley es equivalente a $9,807 \mu\text{N}$ (1 mg-fuerza), tal como se mide mediante un aparato Gurley], y en

general puede ser tan alta como 50 unidades Gurley. Más a menudo, la rigidez de las películas multicapa orientadas se encuentra en el intervalo de aproximadamente 10 a 30 unidades Gurley, 12 a 28 unidades Gurley, o lo más preferiblemente 15 a 20 unidades Gurley, tal como se mide de acuerdo con el ensayo de rigidez Gurley TAPPI T543pm.

- 5 Aunque las películas pueden tener cualquier espesor que se desee, las películas de la presente invención tienen generalmente un espesor total de 10 μm o más, preferiblemente 25 μm o más y, generalmente, 254 μm o menos, preferiblemente 101 μm , o incluso 51 μm , o menos. Con un espesor menor que 25,4 μm (un mil), las películas tienden a ser indeseablemente difíciles de cortar durante el tratamiento y la manipulación. Espesores mayores que 102 μm (4 mils) son técnicamente realizables, pero generalmente no son deseables económicamente.
- 10 Las películas de la presente invención tienen deseablemente una tensión de contracción o una tensión de liberación de orientación (ORS) de 2.758 kPa (500 psi) o menos, más preferiblemente menos que 2.758 kPa (400 psi), más preferiblemente menos que 2.068 kPa (300 psi) y más preferiblemente menos que aproximadamente 1.724 kPa (250 psi). La tensión de contracción se determina de acuerdo con la norma ASTM D-2838. La ORS es una medida de la tensión que experimenta la película durante la contracción al calentarse. En las películas ROSO es deseable reducir los valores de la ORS. Típicamente, las películas ROSO tienen al menos un extremo pegado al envase alrededor del cual se aplica la película. Las etiquetas con altos valores de la ORS pueden aplicar a la costura pegada, que sostiene la etiqueta alrededor del envase durante la contracción, una tensión suficiente para que la costura se dañe o rompa. La reducción de los valores de la ORS disminuye la probabilidad de que la línea de la costura (película sobre película) se llegue a dañar o romper durante la contracción.
- 15
- 20 Con las películas de la presente invención también se pueden utilizar los típicos métodos conocidos en la técnica para fabricar las costuras en películas ROSO. Éstos incluyen el uso de adhesivos, tales como adhesivos de fusión en caliente y adhesivos curables por UV, y el termosellado de las costuras, tal como mediante el uso de radiación láser.
- 25 Las películas de la presente invención tienen utilidad en cualquier aplicación que aproveche la contracción provocada por calor en la MD o la TD. Las películas tienen una particular utilidad como etiquetas ROSO. Para convertir una película de la presente invención en una etiqueta ROSO de la presente invención, se corta la película al ancho deseado y un lado de la película se trata por efecto corona (en cualquier orden), y luego se imprime sobre el lado de la película tratado por efecto corona. La impresión se puede colocar en el lado del "reverso" de la película para crear una etiqueta impresa en reversa. El lado del reverso de la película se coloca contra el envase y la impresión que está sobre el lado del reverso se percibe a través de la película cuando la película se coloca alrededor del envase en una aplicación de etiqueta ROSO. Típicamente, estas etapas se llevan a cabo en un procedimiento de banda continua mediante cualquier método útil en la técnica.
- 30
- 35 Dependiendo de la particular aplicación de uso final, las películas y etiquetas de la presente invención también pueden poseer ventajosamente unas perforaciones a través de la película o etiqueta. Las perforaciones se localizan lo más deseablemente en la parte de la película próxima a la parte o las partes más estrechas del envase alrededor del cual la película se aplica en una aplicación de etiquetas ROSO. Las perforaciones permiten que se escape el gas, que de no ser así tendería a quedarse atrapado entre la etiqueta y el envase, permitiendo con ello que la etiqueta se conforme más estrechamente al envase. Las películas, y las etiquetas, de la presente invención pueden contener perforaciones distribuidas uniformemente a través de la superficie de la película, o bien contener perforaciones situadas específicamente cerca de las áreas de la película (o etiqueta) que coinciden con las partes más estrechas del envase alrededor del cual se coloca la película (o etiqueta). La perforación de las películas y etiquetas de la presente invención se puede realizar en cualquier momento; sin embargo, con el fin de facilitar la impresión de las etiquetas ROSO, las películas y etiquetas se perforan deseablemente después de la impresión.
- 40
- 45 Los siguientes ejemplos sirven como ilustración de la presente invención y no pretenden servir para establecer el alcance completo de la presente invención.

Ejemplos

En la Tabla N° 1 se enumeran los materiales utilizados en los siguientes ejemplos, junto con sus propiedades principales.

Tabla N° 1: Resinas y propiedades físicas.

Resina	Densidad (g/cc)	ΔH_f (J/g)	Punto de fusión	Caudal de masa fundida (g/10 min, 230°C/2,16 kg)	Tipo
A	0,9		163°C	8,5	Homopolipropileno.
B	0,9		163°C	8,8	Homopolipropileno.
C	0,876	70	115°C	8,0	Elastómero o plastómero a base de propileno con 5% en peso de etileno.
D	0,888	44,5	98°C	8,0	Elastómero o plastómero a base de propileno con 9% en peso de etileno.
E	0,9	80	133°C	7,0	Copolímero aleatorio de polipropileno con 5,7% en peso de etileno.

5 Los materiales se utilizaron luego para fabricar una película precursora (es decir, una película que todavía no ha sido orientada sustancialmente) tal como se describe en la Tabla N° 2. Las películas se fabricaron en una línea de coextrusión de película colada Collin CR 136/350. Para la fabricación de películas de 3 capas, la línea constaba de tres extrusoras. Las capas superficiales se formaron utilizando una extrusora del tipo E25M, y la capa central se formó utilizando una extrusora del tipo E30M. La abertura de la hilera era de 0,25 mm. Cada película tenía un espesor de 150 micrómetros.

Tabla N° 2

N° de ejemplo	Capas superficiales	Capa central	Relación de las capas (Superficial/Central/Superficial)
1	A	D	5/90/5
2	A	D	10/80/10
3	A	D	15/70/15
4	A	D	20/60/20
5	A	C	5/90/5
6	A	C	10/80/10
7	A	C	20/60/20

10 Unas muestras de las películas retráctiles precursoras descritas en la Tabla N° 2, que medían 120 mm x 120 mm, se estiraron uniaxialmente en MDO en un estirador de laboratorio Karo IV de Bruckner hasta un espesor de película final de 50 micrómetros, bajo las siguientes condiciones:

Temperatura de estiramiento: 70°C.

15 Tiempo de precalentamiento: 60 segundos.

Relación del estiramiento: 3,5 a 1.

Velocidad de estiramiento, fijada en 5 m/minuto.

Las películas retráctiles orientadas resultantes se evaluaron para la contracción, la resistencia a la tracción, la rigidez a la flexión y el módulo de flexión secante. Los resultados se describen en la Tabla N° 3,

20 Los métodos utilizados en las propiedades descritas en la Tabla N° 3 fueron los siguientes:

Contracción (en dirección de la máquina o en dirección transversal a la misma), de acuerdo con la norma ASTM D2732.

Tracción, de acuerdo con la norma ASTM D882.

ES 2 628 777 T3

Rigidez a la flexión, de acuerdo con el ensayo de rigidez Gurley TAPPI T543pm.

Módulo de flexión secante, de acuerdo con la norma ASTM D882.

Tabla N° 3

Propiedad	Unidades	N° de ejemplo						
		1	2	3	4	5	6	7
Espesor	micrómetros	47,7	48,2	49,2	49,3	51,7	49,4	53,1
Tensión de rotura, MD	MPa	79,35	73,36	75,78	78,65	89,2	87,82	87,32
Deformación a la rotura, MD	MPa	93,18	118,98	79,74	94,36	88,64	75,2	54,96
Tenacidad, MD	MPa	52,13	61,06	46,49	57,21	66,24	56,09	40,23
Módulo de flexión secante al 1%, MD	MPa	112,9	339,4	522,2	664	682,8	722	920,4
Módulo de flexión secante al 2%, MD	MPa	147,4	283,1	432,1	525,7	607	629,6	777,3
Rigidez a la flexión, MD	unidades Gurley (mg)	9,5	16,6	18,8	18,5	24,2	19,7	27,1
Rigidez a la flexión, MD	unidades Gurley (mg)	5,9	10,7	11	9,3	19,9	9,1	14,6
Contracción a 60°C, MD	%	21	7	6	4	4	2	2
Contracción a 70°C, MD	%	40	20	14	8	10	8	5
Contracción a 80°C, MD	%	50	12	20	12	17	7	6
Contracción a 90°C, MD	%	55	41	22	14	25	18	12
Contracción a 90°C, CD	%	-2	0	0	0	0	0	0
Carga para una contracción del 40%, MD	mN	2.150	1.780	na	na	2.500	na	na

5 Ejemplo 8

Se fabricó otra película precursora con la resina B para las capas superficiales y la resina C para la capa central, en una relación de 5/90/5. La película se fabricó en una línea de coextrusión de película colada que utilizaba 3 extrusoras [8,89 cm (3,5 pulgadas), 11,43 (4,5 pulgadas) y 8,89 cm (3,5 pulgadas) de diámetro] con una hilera de 218,44 cm (86 pulgadas) de ancho. La película se moldeó sobre un rodillo de moldeo liso bajo temperatura controlada hasta un espesor de aproximadamente 174 micrómetros.

La película retráctil precursora se estiró luego uniaxialmente en MDO en una unidad de tratamiento secundario para orientar la película hasta un espesor de película final de 38 micrómetros. La temperatura de estiramiento se fijó en 93°C (200°F) con una velocidad de línea inicial de 10 m/minuto, una velocidad de línea final de 58 m/minuto y una relación de estiramiento en MD de 5,8:1.

15 La película orientada resultante se evaluó para la resistencia a la tracción, el módulo de flexión secante y la contracción en aire caliente, trazando un círculo de 100 mm sobre una probeta de ensayo y colocando la muestra en un horno de aire forzado precalentado durante 10 minutos a la temperatura prescrita. En la Tabla N° 4 se describen los resultados.

Tabla N° 4: Propiedades físicas del Ejemplo 8 después de la orientación.

Propiedad		Desviación típica
Espesor, μm (mils)	965,2 (38)	25,4 (1,0)
Tensión de rotura, MD, MPa	154	8,0
Deformación a la rotura, MD, %	35	2,0
Tenacidad, MD, MPa	44	2,3
Módulo de flexión secante al 1%, MD, MPa	1.345	10,2
Contracción libre en aire, 60°C, MD, %	2,0	---
Contracción libre en aire, 60°C, TD, %	-1,0	---
Contracción libre en aire, 80°C, MD, %	15,0	---
Contracción libre en aire, 80°C, TD, %	-1,7	---
Contracción libre en aire, 90°C, MD, %	18,0	---
Contracción libre en aire, 90°C, TD, %	-2,0	---
Contracción libre en aire, 100°C, MD, %	26,3	---
Contracción libre en aire, 100°C, TD, %	-2,0	---
Contracción libre en aire, 110°C, MD, %	53,3	---
Contracción libre en aire, 110°C, TD, %	-3,0	---

Ejemplo 9

- 5 Se fabricó otra película precursora con la resina E para las capas superficiales y la resina C para la capa central, en una relación de 10/80/10. La película se fabricó en una línea de coextrusión de película colada que utilizaba 3 extrusoras [5,08 cm (2,0 pulgadas), 6,35 cm (2,5 pulgadas) y 5,08 cm (2,0 pulgadas) de diámetro] con una hilera de 71,2 cm (28 pulgadas) de ancho. La película se moldeó sobre un rodillo de moldeo liso bajo temperatura controlada hasta un espesor de aproximadamente 254 micrómetros.
- 10 La película retráctil precursora se estiró luego uniaxialmente en MDO sobre una unidad de tratamiento secundario para orientar la película hasta un espesor de película final de 44 micrómetros. La temperatura de estiramiento se fijó en 100°C (212°F) con una velocidad de línea inicial de 10 m/minuto, una velocidad de línea final de 65 m/minuto y una relación de estiramiento en MD de 6,5:1.
- 15 La película orientada resultante se evaluó para la resistencia a la tracción, el módulo de flexión secante y la contracción en aire caliente, trazando un círculo de 100 mm sobre una probeta de ensayo y colocando la muestra en un horno de aire forzado precalentado durante 10 minutos a la temperatura prescrita. En la Tabla N° 5 se describen los resultados.

Tabla N° 5: Propiedades físicas del Ejemplo 9 después de la orientación.

Propiedad		Desviación típica
Espesor, micrómetros	43,9	2,5
Tensión de rotura, MD, MPa	176	12
Deformación a la rotura, MD, %	35	4
Tenacidad, MD, MPa	39	7
Módulo de flexión secante al 1%, MD, MPa	1.082	13
Contracción libre en aire, 60°C, MD, %	2,0	0
Contracción libre en aire, 60°C, TD, %	0	0
Contracción libre en aire, 80°C, MD, %	3,7	0,6
Contracción libre en aire, 80°C, TD, %	-1,0	0
Contracción libre en aire, 90°C, MD, %	19,7	0,6
Contracción libre en aire, 90°C, TD, %	-4,7	2,1
Contracción libre en aire, 100°C, MD, %	26,7	0,6
Contracción libre en aire, 100°C, TD, %	-5,7	1,5
Contracción libre en aire, 110°C, MD, %	49,3	2,9
Contracción libre en aire, 110°C, TD, %	-10,7	3,5

Ejemplo 10

- 5 Se fabricó otra película precursora con la resina B para las capas superficiales y la resina D para la capa central, en una relación de 10/80/10. La película se fabricó en una línea de coextrusión de película colada que utilizaba 3 extrusoras [6,35 cm (2,5 pulgadas), 5,08 (2,0 pulgadas) y 5,08 (2,0 pulgadas) de diámetro] con una hilera de 71,12 cm (28 pulgadas) de ancho. La película se moldeó sobre un rodillo de moldeo liso bajo temperatura controlada hasta un espesor de aproximadamente 254 micrómetros.
- 10 La película retráctil precursora se estiró luego uniaxialmente en MDO sobre una unidad de tratamiento secundario para orientar la película hasta un espesor de película final de 45 micrómetros. La temperatura de estiramiento se fijó en 69°C (156°F) con una velocidad de línea inicial de 10 m/minuto, una velocidad de línea final de 63 m/minuto y una relación de estiramiento en MD de 6,3:1.
- 15 La película orientada resultante se evaluó para la resistencia a la tracción, el módulo de flexión secante y la contracción en aire caliente, trazando un círculo de 100 mm sobre una probeta de ensayo y colocando la muestra en un horno de aire forzado precalentado durante 10 minutos a la temperatura prescrita. En la Tabla N° 6 se describen los resultados.

ES 2 628 777 T3

Tabla N° 6: Propiedades físicas del Ejemplo 10 después de la orientación.

Propiedad		Desviación típica
Espesor, micrómetros	45,2	1,3
Tensión de rotura, MD, MPa	148	3,9
Deformación a la rotura, MD, %	40	3
Tenacidad, MD, MPa	39,5	5,9
Módulo de flexión secante al 1%, MD, MPa	761	19,8
Contracción libre en aire, 60°C, MD, %	12,0	1,0
Contracción libre en aire, 60°C, TD, %	-2,0	1
Contracción libre en aire, 80°C, MD, %	34,3	3,2
Contracción libre en aire, 80°C, TD, %	-5,0	2,0
Contracción libre en aire, 90°C, MD, %	55,3	0,6
Contracción libre en aire, 90°C, TD, %	-5,0	1,7
Contracción libre en aire, 100°C, MD, %	61	1,0
Contracción libre en aire, 100°C, TD, %	-5,3	2,9
Contracción libre en aire, 110°C, MD, %	59	2,6
Contracción libre en aire, 110°C, TD, %	-4,0	2,6

REIVINDICACIONES

- 1.- Una película multicapa retráctil orientada, que comprende:
- a. una primera capa superficial que comprende de 50% a 100% en peso de la capa superficial de un polímero a base de propileno que tiene un punto de fusión mayor que 130°C;
 - 5 b. al menos una capa central que comprende de 30% a 100% en peso de la capa central de un plastómero o elastómero a base de propileno, comprendiendo dicho plastómero o elastómero a base de propileno al menos un copolímero que comprende al menos 50 por ciento en peso de unidades derivadas de propileno y de 4 a 15% en peso de unidades derivadas de etileno; y
 - 10 c. una segunda capa superficial que comprende de 50% a 100% en peso de la capa superficial de un polímero a base de propileno que tiene un punto de fusión mayor que 130°C.
- 2.- La película multicapa de la reivindicación 1, en donde al menos una capa superficial comprende un homopolímero de polipropileno.
- 3.- La película multicapa de la reivindicación 1, en donde al menos una capa superficial comprende un copolímero aleatorio de polipropileno.
- 15 4.- La película multicapa de la reivindicación 1, en donde cada capa superficial comprende al menos 80% de un polímero a base de propileno que tiene un punto de fusión mayor que 130°C.
- 5.- La película multicapa de la reivindicación 1, en donde la capa central consiste esencialmente en 100% de un plastómero o elastómero a base de propileno.
- 20 6.- La película multicapa de la reivindicación 1, en donde la película tiene un espesor de 25 micrómetros a 50 micrómetros.
- 7.- La película multicapa de la reivindicación 1, en donde cada capa superficial comprende no más de 5% del espesor total de la película.
- 8.- La película multicapa de la reivindicación 1, en donde la capa superficial y/o la capa central comprenden además uno o más de los siguientes aditivos: materiales de carga inorgánicos, materiales de carga conductores, pigmentos, antioxidantes, eliminadores de ácido, retardantes de llama, absorbedores de ultravioleta, adyuvantes de tratamiento, adyuvantes de extrusión, aditivos de deslizamiento, modificadores de la permeabilidad, agentes antiestáticos, aditivos antibloqueo.
- 25 9.- La película multicapa de la reivindicación 1, en donde la densidad total de la película es de 0,8 a 1,0 g/cm³.
- 30 10.- La película multicapa de la reivindicación 1, en donde la película está orientada preferentemente, bien en la dirección de la máquina o bien en la dirección transversal a la misma, y en donde la orientación en una dirección es al menos el doble que en la dirección opuesta.
- 11.- La película multicapa de la reivindicación 1, en donde la película tiene una rigidez Gurley en la dirección de la orientación principal de 10-30 unidades Gurley.
- 35 12.- La película multicapa de la reivindicación 1, en donde la película tiene una tensión de contracción menor que 1,72 MPa (250 psi).
- 13.- Una etiqueta retráctil que comprende una película multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 14.- La etiqueta retráctil de la reivindicación 13, en donde la etiqueta retráctil es una etiqueta tubular retráctil envolvente (ROSO).
- 40 15.- La etiqueta retráctil de la reivindicación 13, en donde la etiqueta retráctil es una etiqueta del tipo manga.