(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 770 759**

(51) Int. CI.:

B32B 27/32 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2009 PCT/US2009/057762**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.04.2010 WO10047906**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2009 E 09792813 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 2355979**

(54) Título: **Películas retráctiles de múltiples capas, etiquetas hechas a partir de ellas y uso de las mismas**

(30) Prioridad:

24.10.2008 US 108334 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2020

(73) Titular/es:

JINDAL FILMS EUROPE VIRTON SPRL (100.0%)
Zoning Industriel de Latour
6761 Virton, BE

(72) Inventor/es:

AMBROISE, BENOIT y
LU, PANG-CHIA

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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 de múltiples capas, etiquetas hechas a partir de ellas y uso de las mismas.

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica prioridad de la solicitud provisional de los Estados Unidos núm. de serie 61/108,334, presentada el 24 de octubre de 2008, cuyo contenido se incorpora como referencia en su totalidad.

Campo de la invención

La presente descripción se refiere a películas retráctiles de múltiples capas que comprenden al menos una capa central que comprende un polímero de alfa-olefina y al menos una capa superficial que comprende un polímero de olefina cíclica. Más específicamente, la descripción se refiere a etiquetas hechas de estas películas, en particular etiquetas de manga, y al uso de tales películas y etiquetas en empaques.

Antecedentes de la invención

Las etiquetas retráctiles representan una alta proporción de aplicaciones de etiquetado. Las etiquetas de altamente retráctiles son el segmento de más rápido crecimiento en el negocio del etiquetado debido a la tendencia hacia el uso de contenedores contorneados y etiquetas de manga retráctil con gráficos de 360° para un alto atractivo del cliente.

La aplicación de calor a una etiqueta retráctil alrededor de un envase de contorno hace que la etiqueta se contraiga preferentemente en la dirección que se extiende circunferencialmente alrededor del envase para ajustarse a la forma exterior del envase.

Las etiquetas retráctiles se dividen en dos categorías: etiquetas rodar y contraer (ROSO) y etiquetas de manga. Las etiquetas ROSO se suministran desde un carrete, se cortan en láminas, se aplican alrededor de un envase y se unen alrededor del envase durante la etapa de etiquetado mediante el uso de fusión en caliente para formar un sello, con la dirección de la máquina (MD) de la película extendiéndose circunferencialmente alrededor del envase. Las películas de etiquetas ROSO se contraen principalmente en la dirección MD y generalmente emplean películas de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP).

Por el contrario, las etiquetas de manga se sellan con solvente en un tubo y se suministran desde ese tubo colocado alrededor de un envase, con la dirección transversal (TD) de la película que se extiende circunferencialmente alrededor del envase. La aplicación de calor hace que la etiqueta se contraiga preferentemente en la dirección que se extiende circunferencialmente alrededor del envase y se ajusta al envase. Las etiquetas de manga se contraen principalmente en la dirección TD.

Las etiquetas actuales de manga altamente retráctiles son mangas hechas de una película retráctil TD que se sella con solvente a un tubo plegado. Estas etiquetas altamente retráctiles proporcionan más del 60 % de retracción y generalmente están hechas de cloruro de polivinilo (PVC), tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polietilenglicol (PETG), ácido poliláctico (PLA) o poliestireno orientado (OPS). Las etiquetas de PVC y PET no se separan fácilmente de las escamas de botellas de PET mediante el uso de la técnica de flotación en el proceso de reciclaje, ya que las películas tienen una densidad superior a 1 kg/dm3. La película de OPS requiere transporte y almacenamiento bajo condiciones controladas debido al fenómeno de alta retracción natural que ocurre gradualmente a una temperatura de almacenamiento en un almacén. La retracción natural provoca problemas de deformación en forma de rollo.

Mientras que las etiquetas ROSO ofrecen una ventaja de costo, las etiquetas de manga disfrutan de una ventaja en la extensión del porcentaje de retracción que se puede obtener. Las etiquetas de manga típicamente se retraen hasta un 60-70 % alrededor de la circunferencia del envase, mientras que las películas comerciales ROSO se retraen solo hasta un 20 %. Actualmente, no se conoce ninguna película retráctil de "todo poliolefina" que se selle con solvente para formar un tubo, debido a la incapacidad del solvente para hinchar los materiales semicristalinos. El material sellable con solvente como el poliestireno (PS) o el PET puede coextruirse en la película basado en poliolefina, pero requerirá una capa de unión para unir la superficie sellable con solvente en la capa central de poliolefina. Tal combinación de una superficie sellable con solvente en una capa central de poliolefina que usa una capa de unión adhesiva tiene otras desventajas, como el desarrollo de turbidez en la película después de la retracción o una mala óptica cuando la película se recicla.

Por lo tanto, es conveniente identificar una película basado en poliolefina adecuada para el etiquetado con manga que pueda sellarse en las máquinas de sellado con solvente disponibles actualmente y retraerse alrededor de un envase a al menos 50 %, que tenga una retracción natural baja y que pueda separarse fácilmente de las escamas de PET para reciclar. Se preferiría la retracción en un túnel de vapor para una alta eficiencia térmica.

El documento WO2006/071826 describe una película termorretráctil de múltiples capas que tiene una capa central que comprende una mezcla de (i) al menos un politerpeno y (ii) un polipropileno sindiotáctico o un copolímero de olefina cíclica

(COC) y capas superficiales que comprenden una o más poliolefinas que tienen una retracción final de al menos 25 % a 135 °C. Estas películas sufren de baja estabilidad y rigidez.

El documento EP 1632343 describe una película termorrectráctil de múltiples capas compuesta de al menos tres capas que comprenden capas superficiales hechas de composición de resina que comprende del 55 al 95 % en masa de resina basada en olefina cíclica y del 45 al 5 % en masa de un polietileno lineal de baja densidad y un capa intermedia compuesta de una composición de resina que comprende del 95 al 55 % en masa de copolímero aleatorio de propileno-α-olefina y del 5 al 45 % en masa de la resina basada en olefina cíclica. La densidad y el costo de tales películas son altos.

Ahora se ha descubierto que la combinación de una capa central de poliolefina con una o dos capas superficiales compuestas de polímero sellable o hinchable con solvente, tal como el copolímero de olefina cíclica (COC) proporciona una película que se puede usar para el etiquetado con manga retráctil con hasta un 70 % de retracción a temperatura compatible con el túnel de vapor. El COC se puede sellar con solvente mediante el uso del solvente estándar usado en el etiquetado con manga. Las películas y/o etiquetas hechas de las películas tienen una alta rigidez para una buena dispensación. Su baja retracción natural proporciona una buena estabilidad de almacenamiento y usualmente evita el transporte y el almacenamiento en condiciones controladas. Finalmente, las películas de múltiples capas de acuerdo con la descripción son particularmente adecuadas para producir etiquetas que se separan fácilmente de los envases de PET.

Resumen de la invención

En consecuencia, en algunas modalidades, la presente descripción se refiere a una película termorrectráctil de múltiples capas que comprende una capa central que comprende más de un polímero de alfa-olefina y al menos una capa superficial que comprende uno o más polímeros de olefina cíclico o poliésteres amorfos o ácidos polilácticos.

En otras modalidades, la película es una película de tres capas que comprende una capa central y dos capas superficiales.

La película también puede ser una película de cinco capas que comprende una capa central, dos capas superficiales a cada lado de la capa central y una capa de unión entre la capa central y cada capa superficial.

Descripción detallada

En la presente descripción se describen diversas modalidades, versiones y ejemplos específicos, que incluyen modalidades y definiciones ilustrativas que se adoptan con el fin de comprender la invención reivindicada. Si bien la siguiente descripción detallada proporciona modalidades preferidas específicas, los expertos en la técnica apreciarán que estas modalidades son solo ilustrativas, y que la invención se puede practicar de otras maneras. A los fines de determinar la infracción, el alcance de la invención se referirá a una o más de las reivindicaciones adjuntas, incluidos sus equivalentes, y elementos o limitaciones que son equivalentes a los que se mencionan. Cualquier referencia a la "invención" puede referirse a una o más, pero no necesariamente a todas, las invenciones definidas por las reivindicaciones.

Como se usa en la presente descripción, "polímero" puede usarse para referirse a homopolímeros, copolímeros, interpolímeros, terpolímeros, etc.

Como se usa en la presente descripción, el término "COC" significa copolímeros aleatorios de etileno o propileno y olefina cíclica. Los ejemplos de olefinas cíclicas son norborneno y/o sus derivados, y/o tetraciclododeceno y/o sus derivados.

Capas centrales

Como se describió anteriormente, la capa central comprende uno o más polímeros alfa-olefina. Los polímeros de alfa-olefinas usados para la capa central tienen preferentemente puntos de fusión determinados por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el intervalo de 60 °C a 125 °C, con mayor preferencia de 60 °C a 100 °C. Los homopolímeros y copolímeros de propileno y etileno y la combinación de los mismos se usan usualmente para formar la capa central de las películas de acuerdo con la descripción. Las capas centrales incluyen elastómeros basados en propileno, plastómeros basados en etileno, polietilenos lineales de baja densidad catalizados con metaloceno como se define a continuación y sus combinaciones proporcionan buenos resultados.

Elastómeros basados en propileno

Los elastómeros basados en propileno tienen un calor de fusión (Hf) menor o igual a 75 J/g y una tacticidad de tríada de tres unidades de propileno, medido por 13C RMN, de 75 % o más, o incluso 90 % o más. La disminución de Hf puede resultar de errores estéreo o regio y/o de la incorporación de una o más unidades derivadas de un comonómero de una alfa-olefina C2 o C4-C20 y, opcionalmente, unidades derivadas de dieno. Tales elastómeros de propileno-alfa-olefina pueden comprender entre 6 y 25 % en peso de alfa-olefina y con mayor preferencia más de 7 % en peso de alfa-olefina. Los elastómeros basados en polipropileno que comprenden de 8 a 12 % en peso de etileno son particularmente adecuados.

La tacticidad de tríada se determina de acuerdo con el método descrito en el documento US-A-20040236042. Los elastómeros de propileno-alfa-olefina pueden tener un Hf que es mayor o igual a 0,5 J/g y preferentemente menor o igual a aproximadamente 50 J/g. El Hf se determina mediante el uso de ASTM E-794-95 (versión E-794-01). Los elastómeros de propileno-alfa olefina preferidos tienen una viscosidad Mooney [ML(1+4) @ 125 °C], determinada de acuerdo con ASTM D1646, de menos de 100, preferentemente menos de 60 o menos de 30 MU. El índice de distribución del peso molecular (Mw/Mn) de los elastómeros de propileno-alfa olefina puede ser de 1,8 a 3 determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC). Los elastómeros basados en propileno pueden producirse por diferentes tipos de catalizadores de sitio único tales como metalocenos puenteados (ver documento WO 199907788), piridina aminas (ver documento WO03/040201) y metalocenos no puenteados (ver documento US5969070), preferentemente en un proceso de solución. Los elastómeros basados en propileno que pueden ser útiles de acuerdo con esta descripción están disponibles comercialmente en ExxonMobil Chemical Company bajo el nombre comercial de Vistamaxx™. Algunos de estos materiales están disponibles en Dow Chemical Company bajo el nombre comercial Versify™.

Plastómeros basados en etileno

Los plastómeros basados en etileno son polietilenos lineales de muy baja densidad (VLDPE) que tienen una densidad entre 0,85 g/cm3 a 0,91 g/cm3 determinada de acuerdo con ASTM D1505. Los plastómeros basados en etileno contienen una cantidad suficiente de unidades derivadas de un comonómero de C3 a C10, preferentemente alfa-olefinas de C4 a C8 para, entre otras cosas, lograr la densidad requerida. Los plastómeros basados en etileno se producen preferentemente en solución o bajo condiciones de alta presión mediante el uso de catalizadores de sitio único tales como metalocenos de bisciclopentadienilo o monociclopentadienilo.

Tales plastómeros son comercializados por ExxonMobil bajo el nombre comercial de Exact™, por Dow bajo el nombre comercial de Affinity™ y por Mitsui bajo el nombre comercial de Tafmer™.

Polietilenos lineales de baja densidad catalizados con metaloceno

En LLDPE, los polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) POR metaloceno tienen una densidad de 0,91 g/cm3 a 0,94 g/cm3 determinada de acuerdo con ASTM D 1505. Pueden producirse en condiciones de solución, suspensión o fase gaseosa mediante el uso de un catalizador de sitio único, tal como un metaloceno activado por métodos bien conocidos para tales componentes, por ejemplo, con aluminoxano o un anión no coordinante. El polímero de polietileno lineal con relación de índice de fusión baja es un polietileno lineal con una sensibilidad al corte expresada como la relación I21.6 del índice de fusión/relación I21.6 (MIR) de menos de 30 determinada por ASTM-1238 (2,16 kg y 21,6 kg a 190 °C). La MIR baja indica un nivel bajo o nulo de ramificaciones de cadena larga, así como también una distribución del peso molecular estrecha. Los polietilenos lineales con alta MIR incluyen LLDPE con una MIR de más de 30 que, en combinación con un valor de Mw/Mn relativamente bajo, generalmente se acepta como indicativo de la presencia de ramificación de cadena larga. Estos polímeros pueden denominarse "polietilenos lineales ramificados homogéneamente". Se cree que las ramas tienen una estructura lineal y pueden estar presentes en un nivel donde no se puede atribuir específicamente picos a tales ramas de cadena larga en el espectro de ^{13}C RMN.

Los LLDPE por metaloceno se comercializan por ExxonMobil Chemical Company bajo el nombre comercial de Exceed™ y Enable™ y por Dow Chemical Company bajo el nombre comercial de Elite™.

Las capas centrales que incluyen elastómeros basados en propileno tal como Vistamaxx™, polietileno lineal de baja densidad por metaloceno tal como Exceed™, plastómero basado en etileno como Exact™ o una mezcla de los mismos proporcionan propiedades mejoradas como curva de retracción gradual y baja temperatura de inicio de retracción.

En algunas modalidades, la capa central consiste esencialmente en polímero(s) de alfa-olefina. En otras modalidades, la capa central comprende mezcla(s) de polímeros de polímero de alfa-olefina con otros polímeros, preferentemente con diferente(s) polímero(s) de alfa-olefina.

Las mezclas de polímeros que contienen (i) de 50 a 98 % en peso de al menos un polímero seleccionado de elastómeros basados en propileno, plastómeros de etileno, polietilenos lineales de baja densidad catalizados por metaloceno o mezclas de los mismos y (ii) de 50 a 2 % en peso de al menos otros polímeros de polímeros alfa-olefina que tienen un punto de fusión más alto y con mayor preferencia un Hf más alto generalmente proporcionan películas que pueden orientarse fácilmente en un marco de tensamiento con planitud de película uniforme e integridad de la trama.

En una modalidad preferida, la capa central contiene de 5 a 20 % en peso de polietileno de baja densidad (LDPE). De acuerdo con la presente descripción, los LDPE tienen un intervalo de densidad de 0.910 - 0.940 g/cm3 y se producen mediante el uso de un proceso de alta presión mediante polimerización por radicales libres.

Otra modalidad preferida usa mezclas de polímeros que contienen de 50 a 95 % en peso de plastómero basado en etileno y de 50 a 5 % en peso de polietileno lineal de baja densidad por metaloceno.

La capa central que comprende mezclas de polímeros de elastómero basado en propileno y copolímero de propileno con etileno y opcionalmente buteno (copolímero o terpolímero) que tiene un punto de fusión preferentemente inferior a 145 °C

proporciona películas fácilmente orientables. Estos copolímeros tienen preferentemente un punto de fusión superior a 100 °C, con mayor preferencia superior a 125 °C. En una modalidad de tales películas para usar preferentemente en túneles de retracción de vapor, las mezclas de polímeros contienen de 50 a 95 % en peso de elastómeros basados en propileno y 50 a 5 % en peso de copolímero de propileno con etileno y opcionalmente buteno (copolímero o terpolímero) con un punto de fusión preferentemente inferior a 145 °C. Las mezclas de polímeros que contienen de 5 a 50 % en peso de elastómeros basados en propileno y de 50 a 95 % en peso de dicho copolímero o terpolímero se usan más a menudo en túneles de retracción de aire caliente.

Los copolímeros de propileno con etileno y opcionalmente copolímero de buteno se pueden fabricar de cualquier manera convencional mediante el uso de Ziegler-Natta o catalizadores de metaloceno o cualquier otro sistema catalizador adecuado. Los ejemplos de resinas adecuadas disponibles comercialmente incluyen: XPM-7794 y XPM-7510, ambas terpolímeros de C2-C3-C4 disponibles de Japan Polypropylene Corp; EP-8573, un copolímero de C3-C2 disponible de Total Petrochemical Company; PB0300M y Adsyl 3C30FHP disponibles de Basell. Se usan preferentemente copolímeros de propileno con etileno.

La capa central puede contener copolímero de olefina cíclica (COC) como se define a continuación. Las películas que comprenden una capa central que tiene hasta 30 % en peso de COC tienen una rigidez mejorada. La capa central generalmente contiene menos del 20 % en peso, preferentemente del 5 al 10 % en peso, de COC basado en el peso de los polímeros presentes en la capa central. En algunas modalidades, el COC en la capa central puede provenir del reciclaje de los bordes o de la película recuperada.

Se contempla que la capa central puede comprender otros polímeros tales como PETG, PET, ácido poliláctico (PLA), PVC, poliestireno (PS) o una combinación de los mismos. Sin embargo, estos polímeros se excluyen usualmente de la capa central de las películas de acuerdo con la descripción.

La capa central puede contener otros aditivos tales como rellenos inorgánicos, pigmentos, antioxidantes, captadores de ácido, absorbentes de ultravioleta, auxiliares de procesamiento tal como estearato de zinc, auxiliares de extrusión, aditivos deslizantes, modificadores de permeabilidad, aditivos antiestáticos, agentes cavitantes tal como carbonato de calcio y agentes β-nucleantes. Estos aditivos se pueden introducir en la capa central en forma de lote maestro en una poliolefina, típicamente en polietileno de baja densidad (LDPE).

La capa central comprenderá preferentemente del 20 al 90 %, con mayor preferencia del 30 al 90 %, aún con mayor preferencia del 50 al 85 % e incluso con mayor preferencia del 50 al 70 % en peso de las películas de múltiples capas de la presente descripción. Por razones económicas, la capa central generalmente comprende del 70 al 85 % en peso de las películas de múltiples capas de la presente invención.

Capa superficial

La película de múltiples capas de la presente descripción comprende además al menos una capa superficial que comprende preferentemente al menos un copolímero de olefina cíclica (COC). Preferentemente, la película comprende 2 capas superficiales, cada una de las cuales comprende al menos un COC.

Los COC usados en la presente descripción son copolímeros aleatorios de etileno o propileno y una olefina cíclica, tal como, norborneno y/o sus derivados y tetraciclododeceno y/o sus derivados. La temperatura de transición vítrea del COC usado de acuerdo con la presente descripción es usualmente de 60 °C a 120 °C, con mayor preferencia de 70 °C a 80 °C para lograr una baja retracción natural. El COC con una temperatura de transición vítrea más baja, por ejemplo, con una temperatura de transición vítrea tan baja como 50 °C, puede usarse para películas que se retraen a muy baja temperatura, pero esas películas podrían tener una retracción natural más alta y podrían requerir transporte y/o almacenamiento bajo condiciones controladas. El caudal volumétrico (MVR) del material medido a 260 °C bajo 2,16 kg de acuerdo con ISO 113 está preferentemente entre 1 y 60 ml/10min, preferentemente entre 20 y 50 ml/10min. La densidad del COC de acuerdo con ISO 1183 está preferentemente en el intervalo de 1,00 a 1,06. El número promedio de peso molecular medido por GPC es típicamente de 1000 a 1 000 000. Los COC útiles de acuerdo con la presente descripción incluyen productos Topas® disponibles en Ticona y productos Zeonor® disponibles en Zeon Chemicals.

En una modalidad, la capa superficial comprende al menos 55 % en peso, preferentemente al menos 70 % en peso, y con la máxima preferencia, al menos 90 % en peso de COC de los polímeros presentes en la capa superficial. Además, al COC, la(s) capa(s) superficial(es) también pueden contener otra(s) resina(s) poliméricas formadoras de película en una cantidad menor, generalmente menos del 45 % en peso. Son adecuadas cantidades inferiores al 30 % en peso, preferentemente inferiores al 15 % en peso y con mayor preferencia inferiores al 10 % en peso basado en las otras resinas poliméricas. Tal(es) resina(s) poliméricas incluye(n) homopolímeros y copolímeros de propileno y etileno y cualquier combinación de los mismos.

Se prefiere el uso en la capa superficial de COC de polímero(s) con un punto de fusión inferior o igual a la temperatura de estiramiento, tal como, por ejemplo, el LLDPE por metaloceno Exceed o el plastómero Exact basado en etileno, para la preparación de películas transparentes. La adición de material con mayor punto de fusión puede usarse cuando la transparencia no es un problema.

La(s) capa(s) superficial(es) también puede(n) contener ventajosamente otros aditivos tales como pigmentos, antioxidantes, captadores de ácido, absorbentes de ultravioleta, auxiliares de procesamiento tal como estearato de zinc, auxiliares de extrusión, antibloqueo, aditivos deslizantes o aditivos antiestáticos.

Las capas superficiales pueden comprender del 10 al 80 % en peso, preferentemente del 10 al 70 % en peso y con mayor preferencia del 15 al 50 % en peso e incluso con mayor preferencia del 30 al 50 % en peso de las películas de múltiples capas de la presente descripción. Por razones económicas, la capa superficial normalmente comprende del 30 al 15 % en peso de las películas de múltiples capas de la presente invención.

Las capas superficiales pueden estar hechas de diferentes polímeros o de los mismos polímeros en diferentes o en la misma relación. Con mayor preferencia, las películas de acuerdo con la presente descripción tienen dos capas superficiales de las mismas configuraciones de polímero y relaciones de la composición de polímero.

La película de múltiples capas de la descripción puede comprender opcionalmente una o más capas de unión. Las capas de unión pueden ser beneficiosas para ayudar a garantizar una buena adhesión entre las capas superficiales y la capa central. La capa de unión, si está presente, comprenderá preferentemente del 5 % en peso al 15% en peso de toda la película de múltiples capas. Las capas de unión también pueden usarse para aumentar la rigidez de las películas al nivel requerido por los dispositivos dispensadores de manga. El polímero a usar preferentemente para la(s) capa(s) de unión son polímeros de alfa-olefina que tienen un punto de fusión de 50 a 145 °C. Su módulo de tracción usualmente es superior a 20 MPa. El módulo secante suele ser superior a 50 MPa. Los materiales adecuados para estas capas de unión incluyen 8573 comercializado por Total Petrochemical o JPP 7701, JPP 7510 y JPP 7790 comercializado por Japan Polypropylene Corporation.

En algunas modalidades, las películas de múltiples capas de la descripción no comprenden la(s) capa(s) de unión.

La película tiene típicamente un grosor de 5 a 300 µm, preferentemente de 10 a 150 µm. Las películas que tienen un grosor de 20 a 90 µm son particularmente adecuadas de acuerdo con la presente descripción.

Las películas de la presente descripción pueden producirse por cualquier método conocido. Las películas se pueden obtener por extrusión o coextrusión a través de un troquel fundido o un troquel anular. Las películas pueden estar orientadas en la dirección de la máquina (MD), la dirección transversal (TD) o en ambas direcciones.

En una modalidad preferida, las películas están orientadas preferentemente al menos en la dirección transversal. Se puede usar el siguiente método. Mediante el uso de una pluralidad de extrusores, las resinas se funden, se coextruyen del troquel en T, se solidifican por enfriamiento con un rodillo enfriado, se estiran en la MD si es necesario, se estiran y tensan en la TD, se calientan, se enfrían, opcionalmente se somete a tratamiento de descarga de corona al menos en una superficie y se enrolla con un enrollador, obteniendo así una película. Si bien el estiramiento en la MD no parece esencial de acuerdo con esa modalidad, es conveniente un poco de estiramiento en la dirección MD para mejorar la facilidad de dividir la película en la dirección lateral. Según las condiciones para el estiramiento MD, se prefieren los siguientes intervalos. La temperatura es de 70 a 90 °C, la relación de estiramiento es de 1,05 a 1,35, preferentemente de 1,2 a 1,3, y el tiempo de estiramiento es con mayor preferencia lo más corto posible, específicamente por debajo de 0,3 segundos. Las condiciones para el estiramiento TD son preferentemente las siguientes. La temperatura está en el intervalo de 80 a 120 °C, la relación de estiramiento es de 4 a 8. Las películas de acuerdo con la descripción también pueden tomarse a través de procesos secundarios. Esto incluye tratamientos de plasma con corona y/o llama, metalización mediante metalización al vacío, capa superior imprimible aplicada según sea necesario para mejorar la naturaleza decorativa de la etiqueta, laminación o revestimiento protector tal como lacas.

En una modalidad preferida, la película de múltiples capas de la presente descripción consiste en una película de tres capas mono-orientada en la dirección transversal y que comprende una capa central que comprende al menos 90 % en peso de al menos un polímero de alfa-olefina seleccionado de elastómeros basados en propileno, plastómeros de etileno y polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno, o preferentemente una mezcla de elastómero basado en propileno y copolímero de propileno etileno y opcionalmente buteno como se describió anteriormente, y dos capas superficiales que comprenden al menos 90 % en peso de un COC que tiene una temperatura de transición vítrea de 70 a 80 °C.

Las películas termorretráctiles de múltiples capas de la presente descripción usualmente tienen una retracción del 30 % o más, preferentemente del 40 % o más, con mayor preferencia del 50 % o más en la dirección orientada cuando se colocan durante 7 minutos en un horno a una temperatura de 60 °C a 150 °C, típicamente de 70 °C a 135 °C o durante 10 segundos en baño de agua a una temperatura de 60 a 100 °C. La retracción se determina al medir la diferencia de longitud de la muestra antes y después de colocar la muestra, sin restricciones, en un horno o en un baño de agua a la temperatura seleccionada (ASTM 1204). La retracción por debajo del 20 % tiende a limitar indeseablemente el grado en que una película puede ajustarse al contorno de un envase. Si bien se desconoce un límite superior en el grado de la retracción, será preferentemente inferior al 95 %.

La claridad (especialmente la claridad de contacto) y la transparencia son convenientes en aplicaciones donde una vista no oscura del producto alrededor del cual reside la etiqueta de película. La alta claridad y transparencia también son

convenientes para la impresión "inversa" de etiquetas donde la impresión reside entre las etiquetas y el envase y un consumidor ve la impresión a través de la etiqueta.

Típicamente, las películas de la presente descripción tienen valores de transparencia con un grosor de película de 50 µm de 10 o más, preferentemente 15 o más, con mayor preferencia 20 % o más. La transparencia se determina de acuerdo con el método ASTM D-1746.

Los valores de turbidez de las películas de acuerdo con la descripción pueden variar en dependencia de la aplicación. Cuando la aplicación requiere alta claridad y baja turbidez, el valor de turbidez, determinado de acuerdo con el método ASTM D-1003, con un grosor de película de 50 µm es del 20 % o menos, preferentemente menos del 15 %, con mayor preferencia del 10 % o menos. Los valores de turbidez inferiores al 5 % se obtienen preferentemente con películas cuyas capas superficiales usan polímeros con punto de fusión inferior o igual a la temperatura de estiramiento.

La rigidez de las películas de múltiples capas de la presente descripción se mide mediante el uso de un medidor de Mango O de acuerdo con ASTM D2923-70 y se proporciona en g/15 mm. La rigidez en la dirección de orientación de acuerdo con la descripción es de al menos 25 g/15 mm, preferentemente al menos 30 g/15 mm. Se obtienen fácilmente valores de entre 35 y 45. En consecuencia, las películas orientadas de acuerdo con la descripción pueden usarse en el etiquetado con manga a altas velocidades en línea.

La resistencia a la tracción se mide de acuerdo con ASTM D882 y se proporciona en N/mm^2.

La tensión de retracción de las películas presentes es preferentemente inferior a 10 N/mm2, idealmente inferior a 5 N/mm^2, para evitar la deformación del envase o la rotura de la etiqueta de manga durante la retracción de la etiqueta. La tensión de retracción se mide mediante el uso de un equipo Retramat. Un equipo Retramat está equipado con un horno calentado. La muestra de película se conecta a un transductor capaz de medir una fuerza. Cuando comienza la prueba, el horno calentado se mueve para encerrar la muestra que comienza a retraerse. Al final de la prueba, el horno vuelve a su posición original. El transductor mide la fuerza de retracción en función del tiempo. La temperatura alrededor de la muestra también se registra. Las condiciones para la prueba son: horno calentado a 150 °C, horno alrededor de la muestra durante 45 segundos. Se ha descubierto que la presencia de elastómeros basado en propileno, como Vistamaxx, en la capa central reduce la tensión de retracción.

La densidad de la película determinada de acuerdo con ASTM D 1505 es preferentemente inferior a 0,96 g/cm3. Valores inferiores a 0,96 $g/cm.^3$ pueden obtenerse de acuerdo con la presente descripción y son útiles para la separación fácil de las escamas de botellas de PET de las etiquetas durante el proceso de reciclaje.

Las películas de acuerdo con la descripción son útiles en muchas aplicaciones de película retráctil para el empaque de artículos que incluyen, sin limitaciones, baterías, envases de latas de aluminio, latas de aerosol, envases de plástico para bebidas líquidas, envases de vidrio y envases de forma irregular.

Las películas de la presente descripción tienen además una utilidad particular como etiquetas tales como etiquetas de mangas.

Para convertir una película de la presente descripción en una etiqueta de manga, la película estirada se somete usualmente a impresión mediante un método adecuado tal como impresión en huecograbado u offset en la superficie sometida a tratamiento de descarga de corona. Para obtener una etiqueta tubular de la película termorrectráctil plana impresa así preparada, el sellado central se lleva a cabo con el uso de un solvente orgánico como se describió en el ejemplo del documento EP 1 632 343 y se corta en longitudes apropiadas obteniendo de esta manera etiquetas como forma de manga. El solvente orgánico no está particularmente limitado en la medida en que disuelve o hincha las capas de película de la parte delantera y trasera de la película. Se prefieren los solventes orgánicos que comprenden tetrahidrofurano (THF), ciclohexano o metil etil cetona (MEK) y con mayor preferencia mezclas de estos solventes.

Las películas y etiquetas de la presente descripción también pueden tener ventajosamente perforaciones a través de la película o la etiqueta. Las perforaciones se realizan más convenientemente inmediatamente antes del sellado.

Los beneficios de la presencia de COC en las capas superficiales permiten el sello del solvente de las películas. Las películas de acuerdo con la descripción tienen una rigidez mejorada.

Finalmente, fue sorprendente descubrir que una capa de COC relativamente delgada no solo aumentó en gran medida el porcentaje de retracción a baja temperatura de retracción, sino que también disminuyó la retracción natural durante el almacenamiento del rollo, lo que crearía deformación de la película y dificultades en la impresión.

Los siguientes ejemplos sirven como una ilustración de la descripción, las características medidas y las unidades para sus expresiones se explican a continuación.

EJEMPLOS

Ejemplos 1 al 6

Las películas de fundición de múltiples capas se prepararon mediante el uso de una línea de película de fundición de múltiples capas. Cada película coextruida tenía una estructura A/B/A donde las capas A eran las capas superficiales que comprende el COC y la capa B era la capa central.

La composición de las capas y las propiedades de las películas orientadas se proporcionan en la Tabla 1 a continuación, en donde:

Topas® COC comercializado por Topas. Topas 8007 tiene una temperatura de transición vítrea de 78 °C, Topas 9506 (usado en la Tabla 5) tiene una Tg de 65 °C,

EOD01-05 Copolímero aleatorio de metaloceno de propileno comercializado por Total Petrochemicals que contiene 4 % en peso de etileno, que tiene un punto de fusión máximo a 122 °C y un índice de flujo de fusión de acuerdo con ASTM D1238, de 230 °C, 2,16 kg de 8 g/10 min,

Exceed™ 1018 LLDPE por metaloceno que comprende hexeno comercializado por ExxonMobil que tiene un índice de fusión de en consecuencia ASTM 1238 (2,16 kg 190 °C) de 1,0 g/10 min, un punto de fusión máximo a 119 °C,

Vistamaxx™ Elastómero basado en propileno comercializado por ExxonMobil. Vistamaxx 3980 tiene un punto de fusión máximo a 77 °C,

Tospearl™145 Antibloque esférico de silicona reticulada de 4,5 µm fabricado por Toshiba Silicone Co., Ltd.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
A	Topas® 8007 + 1000 ppm Tospearl™ 145 7µm	Topas® 8007+ 1000 ppm Tospearl™ 145 7µm	Topas® 8007 + 1000 ppm Tospearl™ 145 6µm	Topas®8007 + 1000 ppm Tospearl™ 145 6µm	Topas® 8007 + 1000 ppm Tospearl™ 145 6µm	Topas® 8007 + 1000 ppm Tospearl™ 145 6µm
B	EOD01-05	Exceed 1018	Vistamaxx	Vistamaxx + Exceed 30 % en peso	Exact 8201 + LDPE 10 % en peso	Exact 3132 + LDPE 10 % en peso

La capa central tuvo un grosor de aproximadamente 32 a 39 µm. El grosor promedio total de la película antes de la etapa de orientación fue de 100 a 500 µm.

Las estructuras coextruidas se enfriaron en un rodillo enfriado, el rodillo se estiró en la MD, se estiró y tensó en la dirección lateral. Las condiciones de estiramiento MD comprenden una temperatura de 90-95 °C y una relación de estiramiento de aproximadamente 1,25, las condiciones de estiramiento TD comprenden una temperatura de entre 80 °C a 110 °C en dependencia de la composición de la capa central y una relación de estiramiento de 4 a 8. Las propiedades de estas películas se informan en la Tabla 2.

Tabla 2

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Grosor µm		48	46	51	50	48	52
% de turbidez		4.9	24	12	23	11	10.6
Estabilidad Dimensional TD (%) (7 minutos en un horno calentado)	70°C	-1	-5	0	0	0	-1
	80°C	-9	-11	-5	-5	-6	-2
	90°C	-15	-15	-56	-53	-64	-7
	100°C	-24	-24	-78	-78	-77	-28
	110°C	-42	-42	-81	-81	-81	-78
	120°C	-66	-62	-81	-81	-82	-79
	135°C	-74	-76	-81	-80	-84	-81

Estabilidad Dimensional MD (%) (7 minutos en un horno calentado)	70°C	0	0	0	0	0	0
	80°C	-1	0	1	1.5	1	1
	90°C	-2	0	7	1	7	5
	100°C	-2	0	-9	-7	-10	5
	110°C	-1	-1	13	-12	-18	-7
	120°C	0	0	15	-18	-21	-7
	135°C	-18	-4	19	-21	-30	-12
Rigidez MD (g/15 cm)		27	27	31	30	26	29
Rigidez TD (g/15 cm)		30	27	38	34	33	37
Estabilidad de Almacenamiento (%)			-6,4	-1,7	-1,6	-2,5	-1,8
Resistencia de Soldadura (g/25 mm)		8040	9000	2160	1875	1485	1765

Ejemplos 4-6 son de acuerdo con la invención

La estabilidad dimensional se midió a temperaturas de 70 a 135 °C en películas que se habían colocado durante 7 minutos en un horno ventilado a la temperatura dada (ASTM D 1204) o 10 segundos en un baño de agua a la temperatura dada (ASTM D2732).

La estabilidad de almacenamiento en la estabilidad dimensional TD se midió en muestras almacenadas durante 7 días en un horno ventilado a 50 °C.

La resistencia de la soldadura se midió en un equipo de prueba de tracción Instron™. Las muestras a probar se soldaron primero limpiando una tira de algodón sumergida en solvente, doblando la muestra y aplicando presión haciendo rodar un rollo de peso de 2 kg. La resistencia de la soldadura se midió después de 1 hora. El tetrahidrofurano (THF) fue el solvente más comúnmente usado para las películas retraídas selladas con solvente y se había usado en las pruebas para evaluar las propiedades de soldadura. También se probaron otros solventes (diclorometano, tetracloruro de carbono) y proporcionaron buena resistencia de la soldadura.

Ejemplos 7 y 8

Estos ejemplos se proporcionan por comparación. Se prepararon películas moldeadas de múltiples capas como en los ejemplos 1 a 6.

La composición de las capas y las propiedades de las películas son las siguientes:

Tabla 3

	Ejemplo 7	Ejemplo 8
A	EOD01-05	Exceed 1018
B	EOD01-05	Exceed 1018

La película coextruida tuvo un grosor de aproximadamente 50 µm, el grosor total promedio de la película antes de la etapa de orientación es de aproximadamente 400 µm. Las propiedades de estas películas fueron las siguientes:

Tabla 4

		Ejemplo 7	Ejemplo 8
Grosor µm		52	50
% de turbidez		2,0	1,5
Estabilidad Dimensional TD (%)	70°C	-5	-5
	80°C	-10	-8
	90°C	-18	-13
	100°C	-26	-20
	110°C	-44	-38
	120°C	-63	-81
	135°C	-69	-84

Estabilidad Dimensional MD (%)	70°C	-1	0
	80°C	-7	0
	90°C	-1	0
	100°C	-2	0
	110°C	-4	0
	120°C	-8	-21
	135°C	-17	-20
Rigidez MD (g/15cm)		61	17
Rigidez TD (g/15cm)		95	21
Estabilidad en almacenamiento (%)		-3,7	-6,0
Resistencia de Soldadura (g/25 mm)		0	0

Con muestras como los Ejemplos 1-6, los tubos se soldaron en una máquina de sellado automática Seam 300D-HS de Karlville mediante el uso de THF como solvente se produjeron mangas con enlaces destructivos cuando se separaron.

Las mangas hechas de película como se describió en los Ejemplos 3-6 se cortaron en etiquetas individuales y se aplicaron alrededor de una botella que requería una retracción del 60 % y mostraron una apariencia perfecta después de la retracción en un túnel de vapor.

Las mangas hechas de película como se describió en los Ejemplos 2, 4 y 5 se cortaron en etiquetas individuales y se aplicaron alrededor de una botella con más del 50 % de requisitos de retracción que mostraron una apariencia perfecta después de la retracción en un túnel de aire caliente.

Las mangas hechas de películas del ejemplo 1 no proporcionaron un % de retracción suficiente.

Las muestras como se describió en los ejemplos 7 y 8 no pudieron soldarse para formar un tubo mediante el uso de THF como solvente.

Los ejemplos 9 a 11 son de acuerdo con la invención - ejemplo 10

Las siguientes películas de múltiples capas han sido preparadas y probadas.

Tabla 5

		Ejemplo 9	**Ejemplo 10**	**Ejemplo 11**
Superficial 5 µm		Topas 8007	Topas 8007	Topas 9506
Central 40 µm		Vistamax+Total 8375 80/20 % en peso	Vistamax+Total 8375 40/60 % en peso	Vistamax+Total 8375 80/20 % en peso
Superficial: 5 µm		Topas 8007	Topas 8007	Topas 9506
Estabilidad Dimensional (en horno) % TD	70℃	-1	-2	-21
	80℃	-27	-12	-32
	90℃	-47	-25	-51
	100℃	-59	-40	-65
	110℃	-68	-53	-68
	120℃	-77	-63	-79
	135℃	-80	-76	-82
Estabilidad Dimensional (en horno) % MD	70℃	0	0	5
	80℃	8	2	7
	90℃	16	2	10
	100℃	17	2	8

	110℃	12	2	5
	120℃	2	1	-4
	135℃	7	-13	-17
Estabilidad Dimensional (en agua) % TD	70℃	0	0	-10
	80℃	-8	-4	-33
	90℃	-43	-22	-51
	100℃	-60	-37	-67
Estabilidad Dimensional (en agua) % MD	70℃	0	0	3
	80℃	3	1	8
	90℃	13	2	10
	100℃	13	2	7
Fuerza de Retracción por Retramat		3,7 N/mm^2	6 N/mm^2	3,3 N/mm^2

En donde Total 8573 es un copolímero de propileno que contiene 3,5 % de etileno y que tiene una temperatura de fusión de 135 °C comercializado por Total Petrochemicals.

La película del ejemplo 9 funciona particularmente bien en el túnel de vapor retráctil y no necesita almacenamiento bajo condiciones controladas, la película del ejemplo 10 funciona particularmente bien en el túnel de aire retráctil y no necesita almacenamiento bajo condiciones controladas, la película del ejemplo 11 funciona particularmente bien en el túnel de vapor retráctil. Tener una película de alta retracción a baja temperatura del ejemplo 11 necesita almacenamiento en condiciones controladas (baja temperatura).

REIVINDICACIONES

1. Una película termorrectráctil de múltiples capas que comprende:
a) una capa central que comprende más de un polímero de a-olefina; y
b) al menos una capa superficial que comprende un copolímero de olefina cíclica (COC),
en donde la película termorrectráctil de múltiples capas está orientada,
caracterizado porque la capa central comprende:
(i) del 50 al 95 % en peso de uno o más elastómeros basados en propileno que comprenden del 8 al 12 % en peso de etileno, y
(ii) del 50 al 5 % en peso de un copolímero de etileno y propileno, un terpolímero de etileno, propileno y buteno, o ambos;
en donde más de un polímero de a-olefina comprende diferentes polímeros.

2. La película termorretráctil de múltiples capas de la reivindicación 1, que comprende dos capas superficiales, cada una de las capas superficiales que comprende un mismo tipo o diferente del copolímero de olefina cíclica.

3. Las películas termorretráctiles de múltiples capas de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el copolímero de etileno y propileno y el terpolímero de etileno, propileno y buteno tienen puntos de fusión inferiores a 145 °C.

4. Las películas termorretráctiles de múltiples capas de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el COC se selecciona de copolímeros aleatorios de etileno o propileno y una olefina cíclica que comprende al menos uno de norborneno, derivados de norborneno, tetraciclododeceno y derivados de tetraciclododeceno.

5. La película termorrectráctil de múltiples capas de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el COC tiene una temperatura de transición vítrea de 70 a 80 °C.

6. Las películas termorretráctiles de múltiples capas de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que además comprenden una o más capas de unión.

7. Las películas termorretráctiles de múltiples capas de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde cada capa superficial comprende al menos 55 % en peso del COC.

8. Un proceso para la preparación de la película termorrectráctil de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 mediante coextrusión a través de un troquel fundido y orientación monoaxial en la dirección transversal.

9. Un proceso para la preparación de la película termorrectráctil de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 mediante coextrusión a través de un troquel fundido y orientación biaxial.

10. Uso de la película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en empaques y/o etiquetas.

11. Una etiqueta que comprende una película termorrectráctil de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

12. La etiqueta de la reivindicación 11, en donde la etiqueta retráctil es una etiqueta de manga.

13. Un artículo que comprende una película termorrectráctil de capas múltiples de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o una etiqueta de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12.