

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 265**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2012 PCT/US2012/057542**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2013 WO13066536**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2012 E 12770403 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 2773504**

54 Título: **Películas de polipropileno orientadas biaxialmente y contraíbles uniaxialmente**

30 Prioridad:

**04.11.2011 US 20116155588 P**

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

**17.02.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LU, PANG-CHIA y  
AMBROISE, BENOIT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 806 265 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 de polipropileno orientadas biaxialmente y contraíbles uniaxialmente

## 5 Campo de la invención

La presente descripción se refiere a películas de polipropileno orientadas biaxialmente y contraíbles uniaxialmente, y más particularmente a películas termocontraíbles enrollables basadas en un centro de polipropileno y un polímero suave modificador que se contrae sustancialmente solo en la dirección de la máquina.

10

## Antecedentes de la invención

Las etiquetas contraíbles se dividen en dos categorías: etiquetas termocontraíbles enrollables ("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 sellan alrededor del envase durante la etapa de etiquetado mediante el uso de fusión en caliente para formar un sello, donde la dirección de la máquina (MD) de la película se extiende circunferencialmente alrededor del envase. Las películas de etiquetas ROSO se contraen principalmente en la dirección MD y generalmente emplean películas de polipropileno orientadas biaxialmente (BOPP).

15

20

La característica distintiva de una película contraíble es su capacidad de contraerse tras la exposición a cierto nivel de calor, o si está constreñida, crear tensión de contracción dentro de la película. El empaquetador activa esta capacidad cuando el producto envuelto pasa a través de un túnel de retráctilado de aire caliente o agua caliente. La contracción resultante de la película resulta en una envoltura transparente estéticamente agradable que se ajusta al contorno del producto al tiempo que proporciona las funciones habituales requeridas de los materiales de empaque, como la

25

protección del producto contra la pérdida de componentes, hurto o daños debido a la manipulación y el envío. Los artículos típicos envueltos en películas contraíbles de poliolefinas son juguetes, juegos, artículos deportivos, papelería, tarjetas de felicitación, herramientas y productos para el hogar, suministros y formularios de oficina, alimentos, discos fonográficos y piezas industriales.

30

En ciertas situaciones, es conveniente afectar la contracción a lo largo de un solo eje sin una contracción sustancial en la dirección transversal. Por ejemplo, en el proceso de etiquetado de botellas o latas mediante la contracción de un tubo o una manga sellada por superposición de material termocontraíble, si la película se contrae paralela al eje del envase, puede que la etiqueta no se coloque en la posición correcta, sino que se coloque por encima o debajo de la posición deseada al contraerse.

35

Para obtener materiales contraíbles uniaxialmente, es posible emplear materiales orientados uniaxialmente, es decir, materiales que están orientados en una sola dirección. Sin embargo, la película orientada uniaxialmente puede carecer de la fuerza y dureza necesarias para su uso en tales aplicaciones. Puesto que las películas orientadas biaxialmente muestran fuerza y resistencia al desgarro convenientes en ambas direcciones de orientación, sería conveniente obtener una película termocontraíble uniaxialmente que sea biaxialmente orientada pero sustancialmente estable en la dirección transversal (TD). En aplicaciones de etiquetado, la dirección de contracción usualmente corresponde a la MD del proceso de fabricación de la película.

40

45

Las películas de polipropileno orientadas son particularmente convenientes, pero el polipropileno cristalino solo se volverá muy rígido después de la orientación normal MD/TD. Al pasar por una segunda orientación, una película de polipropileno orientada típicamente se romperá (desgarro/rotura por la fuerza en la MD). Por otro lado, si la película comienza (temperatura ambiente) demasiado suave, se volverá demasiado suave incluso después de la segunda orientación MD, lo que proporciona una baja estabilidad. Por lo tanto, existe un equilibrio en el nivel de suavidad de la película de polipropileno que es conveniente, pero difícil de alcanzar. Sin embargo, el inventor ha descubierto que ciertos aditivos y procesos pueden hacer que una película orientada biaxialmente tenga propiedades convenientes.

50

Las descripciones relacionadas incluyen las patentes de Estados Unidos núms. 7,052,750; 5,691,043; 6,908,687; 6,113,996; publicaciones de solicitudes de patentes de Estados Unidos núms. 2011/0268979; 2011/0212338; 2009/0220757; 2008/248229; 2005/214557; y 2003/0068453; los documentos EP 1 423 408; EP 1 300 238; y EP 1 632 343; y WO 2009/142805 y WO 2005/097493.

55

Del documento EP-A-1876567 se conoce una resina a base de polipropileno de múltiples capas termosellable que comprende una resina a base de polipropileno cristalino y un copolímero de propileno-alfa-olefina, que es una película de resina a base de polipropileno orientada hecha de un laminado de 3 o más capas de una capa de sustrato que tiene un punto de fusión de 155 °C o menos, una capa intermedia y una capa de adhesión térmica que tiene un punto de fusión de 150 °C o menos, en la que la capa intermedia tiene un contenido soluble de xileno de 2,5 % o menos, la capa de sustrato tiene un punto de fusión mayor que el de la capa intermedia y la capa intermedia tiene un grosor de 4 µm o más.

60

## Resumen de la invención

La invención que se proporciona en la presente descripción es una película como se define en la reivindicación 1. La invención proporciona además un artículo como se define en la reivindicación 12 y un método para formar una película orientada biaxialmente como se define en la reivindicación 13. Las características opcionales de la película y el método son el objetivo de las reivindicaciones dependientes. Al menos una capa central se intercala entre al menos dos capas de revestimiento, las capas que comprenden (o que consisten esencialmente en) una capa central que comprende (o que consiste esencialmente en) polipropileno y dentro del intervalo de 20 % en peso o 25 % en peso o 30 % en peso o 35 % en peso o 40 % en peso o 45 % en peso o 50 % en peso, por peso de los materiales en la capa central, de un elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina que tiene dentro del intervalo de 5 % en peso o 6 % en peso u 8 % en peso a 12 % en peso o 16 % en peso o 20 % en peso o 25 % en peso unidades derivadas de  $\alpha$ -olefina, por peso del copolímero; y capas de revestimiento que comprenden uno o más polímeros que tienen un punto de fusión dentro del intervalo de 125 °C o 130 °C a 150 °C o 160 °C, una dureza Shore D dentro del intervalo de 55 o 56 a 65 o 70, y un módulo de flexión (ISO 178) de al menos 600 MPa o 650 MPa; en la que la película tiene un valor de opacidad de menos de 5 % u 8 % o 10 %, y en la que el valor de estabilidad dimensional MD es menor que -10 % o -20 % o -30 % o -40 % (15 segundos a 135 °C) y un valor de estabilidad dimensional TD dentro del intervalo de -2 % o -1 % o 0 % a 2 % o 4 % u 8 % (15 segundos a 135 °C).

Además, la invención es un método para formar una película orientada biaxialmente que comprende al menos una capa central intercalada entre al menos dos capas de revestimiento, el método comprende coextrudir una capa central que comprende polipropileno y dentro del intervalo de 20 % en peso o 25 % en peso o 30 % en peso a 35 % en peso o 40 % en peso o 45 % en peso o 50 % en peso, por peso de los materiales en la capa central, de un elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina que tiene dentro del intervalo de 5 % en peso o 6 % en peso u 8 % en peso a 12 % en peso o 16 % en peso o 20 % en peso o 25 % en peso unidades derivadas de  $\alpha$ -olefina, por peso del copolímero; y capas de revestimiento que comprenden un polímero que tiene un punto de fusión dentro del intervalo de 125 °C o 130 °C a 150 °C o 160 °C, una dureza Shore D dentro del intervalo de 55 o 56 a 65 o 70 y un módulo de flexión (ISO 178) de al menos 500 MPa o 600 MPa o 650 MPa; formar al menos una película de tres capas; estirar la película dos veces en la MD, el primer estiramiento está dentro del intervalo de una relación de 2,5 a 6,5 a 80 °C a 120 °C, y el segundo estiramiento está dentro del intervalo de una relación de 1,2 a 1,5 a 140 °C a 180 °C; y estirar la película una vez en la TD simultáneamente o después del primer estiramiento en la MD y antes del segundo estiramiento en la MD; en el que el valor de estabilidad dimensional MD es menor que -10 % o -20 % o -30 % o -40 % (15 segundos a 135 °C) y un valor de estabilidad dimensional TD dentro del intervalo de -2 % o 0,5 % a 6 % u 8 % (15 segundos a 135 °C).

Los diversos elementos descriptivos e intervalos numéricos descritos en la presente descripción pueden combinarse con otros elementos descriptivos e intervalos numéricos para describir modalidades preferidas de la(s) invención(es); además, para un elemento dado, cualquier límite numérico superior puede combinarse con cualquier límite numérico inferior descrito en la presente descripción.

## Descripción detallada

La presente invención se dirige a películas contraíbles unilateralmente y a los métodos para fabricarlas. Esto se logra en una modalidad mediante el estiramiento de la película tanto en la dirección de la máquina (MD) como en la dirección transversal (TD) y un segundo estiramiento simultáneo o consecutivo en la MD o TD, preferentemente en la MD. Para que una película se estire por segunda vez en la MD, el inventor ha encontrado que ésta debe ser lo suficientemente flexible incluso después de la primera orientación MD/TD. El polipropileno cristalino regular solo se volverá muy rígido después de la orientación normal MD/TD. Al pasar por la segunda MD, una película de polipropileno orientada se romperá (desgarro/rotura por la fuerza en la MD). Por lo tanto, el inventor ha encontrado que es necesario tener presente en la película un polímero aditivo suave para hacer la película más flexible (por ejemplo, como un plastificante para retardar la cristalización del polipropileno). Pero se ha encontrado que el aditivo debería ser suficientemente compatible con la matriz de polipropileno huésped. Por lo tanto, se ha encontrado que es útil un elastómero a base de propileno, o "elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina", que tiene ciertas propiedades convenientes como se describe en la presente descripción.

Además, la segunda orientación MD (MDO) estirará la película hasta una rigidez máxima. Si se adiciona un nivel demasiado alto de aditivo suave a la película, la película se volverá demasiado suave incluso después de la segunda MDO, lo que proporciona baja estabilidad. Un alto nivel de aditivo puede hacer además que la película se rompa fácilmente durante la segunda MDO (por ejemplo, la superficie de la película/fricción del metal puede causar el desgarro de la película). Por lo tanto, existe un equilibrio en la cantidad de elastómero a base de propileno que es útil para fabricar una película unilateralmente contraíble.

Por lo tanto, en la presente descripción se proporciona una película de polipropileno orientada biaxialmente que comprende al menos una capa central intercalada entre al menos dos capas de revestimiento, las capas comprenden (o consisten esencialmente en) una capa central que comprende (o consiste esencialmente en) polipropileno y dentro del intervalo de 20 % en peso o 25 % en peso o 30 % en peso o 35 % en peso o 40 % en peso o 45 % en peso o 50 % en peso, en peso de los materiales en la capa central, de un elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina que tiene, dentro del intervalo de 5 % en peso o 6 % en peso u 8 % en peso a 12 % en peso o 16 % en peso o 20 % en peso o 25 % en

5 peso unidades derivadas de  $\alpha$ -olefina, por peso del copolímero; y capas de revestimiento que comprenden uno o más polímeros que tienen un punto de fusión dentro del intervalo de 125 °C o 130 °C a 150 °C o 160 °C, una dureza Shore D dentro del intervalo de 55 o 56 a 65 o 70 y un módulo de flexión (ISO 178) de al menos 600 MPa o 650 MPa; en la que la película tiene un valor de opacidad de menos de 5 % u 8% o 10 %, y en la que el valor de estabilidad dimensional MD es menor que -10 % o -20 % o -30 % o -40 % (15 segundos a 135 °C); y un valor de estabilidad dimensional TD dentro del intervalo de -1 % o 0 % a 2 % o 4 % u 8% (15 segundos a 135 °C), por tanto "uniaxialmente" contraíble.

10 Por "que consiste esencialmente en" se entiende que la película o capa mencionada solo incluye como componentes poliméricos efectivos los polímeros mencionados, pero puede incluir además hasta 1 % en peso o 2 % en peso o 3 % en peso o 4 % en peso o 5 % en peso de un aditivo como se describe más adelante, esos aditivos no cambian las propiedades de la película o capa como se describe/reivindica en la presente descripción. En modalidades particulares, las películas y/o capas consisten en los componentes poliméricos mencionados.

15 Preferentemente, las películas de la invención tienen al menos 2 capas, y con mayor preferencia al menos 3 capas, y con la máxima preferencia al menos 5 capas. Las películas tienen típicamente al menos dos capas de revestimiento que están unidas a la capa central en una cara y no están unidas (dirección contraria a la película) en la otra cara. En ciertas modalidades de la invención, la(s) capa(s) de revestimiento pueden unirse directamente a la capa central, sin capa de adhesivo entre ellas. En otras modalidades, hay una capa de adhesivo entre cada capa central y cada capa de revestimiento que son de cualquier otra manera adyacentes entre sí en la estructura. Si cada capa de revestimiento está etiquetada como "S", y cada capa central etiquetada como "C", y cada capa de adhesivo etiquetada como "T", entonces las estructuras de película preferidas incluyen, pero sin limitarse a, SCS, STC, STCT, STCTS, SSTCTS, STSCTSTS, SSTCTSS, STSTCCTSTS, STTCTTS, SSSCTCS, SSTCTS, y otras estructuras similares. En las películas descritas en la presente descripción, cada capa de revestimiento individual puede ser igual o diferente, preferentemente la misma, en composición en comparación con otras capas de revestimiento en la misma película. Además, cada capa central puede ser igual o diferente y cada capa de adhesivo puede ser igual o diferente. Así, por ejemplo, las estructuras de películas anteriores podrían estar representadas por S<sup>1</sup>T<sup>1</sup>CT<sup>2</sup>S<sup>2</sup>, S<sup>1</sup>S<sup>2</sup>T<sup>1</sup>CT<sup>2</sup>S<sup>1</sup>, etc., en donde "S<sup>1</sup>" y "S<sup>2</sup>" son distintas entre sí, lo que significa que comprenden diferentes materiales y/o los mismos materiales pero en relaciones diferentes. Lo mismo es cierto para "T<sup>1</sup>" y "T<sup>2</sup>". Sin embargo, preferentemente, cada capa de revestimiento, capa de adhesivo y capa central que forma una película tendrá una identidad similar o idéntica, ya que este tipo de estructura permite el uso de solo tres extrusores para mezclar por fusión y extrudir los materiales que forman cada capa de la película.

35 Como se usa en la presente descripción, el término "capa" se refiere a cada uno de uno o más materiales, iguales o diferentes, que se aseguran entre sí en forma de una lámina o película delgada por cualquier medio apropiado, tal como por una tendencia inherente de los materiales a adherirse entre sí, o por inducción de los materiales a adherirse como por medio de un proceso de calentamiento, radiactivo, químico o algún otro proceso apropiado. El término "capa" no se limita a materiales distintos detectables que se ponen en contacto entre sí, de manera que exista un límite distinguible entre los materiales. Sin embargo, preferentemente los materiales usados para fabricar una capa de una película serán diferentes (es decir, el por ciento en peso de los componentes, las propiedades de cada componente y/o la identidad de los componentes pueden diferir) de los materiales usados para fabricar una capa adyacente y adherente. El término "capa" incluye un producto terminado que tiene una continuidad de materiales en todo su grosor. Las "películas" descritas en la presente descripción comprenden tres o más capas y pueden comprender 3, 4, 5 o más capas en modalidades particulares.

45 Las 3, 4, 5, 6, o más estructuras de película en capas (películas) pueden tener cualquier grosor conveniente, y en ciertas modalidades tienen un grosor promedio dentro del intervalo de 20  $\mu$ m o 30  $\mu$ m o 40  $\mu$ m hasta un límite superior de 50  $\mu$ m o 60  $\mu$ m u 80  $\mu$ m o 100  $\mu$ m o 150  $\mu$ m o 200  $\mu$ m o 500  $\mu$ m. Por lo tanto, un grosor promedio ilustrativo está dentro del intervalo de 30  $\mu$ m a 80  $\mu$ m.

50 Como se mencionó, la capa central comprenderá un polipropileno, descrito más adelante en la presente descripción y un polímero a base de propileno suave o "elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina". Estos componentes pueden describirse de varias maneras, pero, preferentemente, el polipropileno tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat (ISO 306 o ASTM D 1525) mayor que 120 °C o 110 °C o 105 °C o 100 °C; y el elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de menos de 120 °C o 110 °C o 105 °C o 100 °C. Descrito de otra manera, la temperatura de reblandecimiento del polipropileno es al menos 5 °C o 10 °C o 15 °C o 20 °C o 30 °C mayor que la temperatura de reblandecimiento del elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina. Si el elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina tiene un punto de fusión medible (ASTM D3418), entonces tiene, preferentemente, un punto de fusión de 5 °C o 10 °C o 15 °C o 20 °C o 30 °C o 40 °C más bajo que el polipropileno. Preferentemente, la capa central de las películas en la presente descripción comprenderá o consistirá en polipropileno y uno o más elastómeros de propileno- $\alpha$ -olefina. Con la máxima preferencia, el polipropileno sindiotáctico está ausente de la capa central.

65 Convenientemente, las películas de la invención están orientadas biaxialmente y son contraíbles uniaxialmente. Preferentemente, la película tiene una contracción MD de al menos 5 % o 10 % o 15 % o 25 % a 143 °C, o dicho de otra manera, una estabilidad dimensional a 143 °C de menos de -5 % o -10 % o -15 % o -25 %. Y preferentemente, la película no tiene contracción TD o se expande (tiene una estabilidad dimensional) en -2 % o -1 % o 0 % a 2 % o 4 % u 8% a 143 °C. Las películas de la invención tienen además otras propiedades convenientes, por ejemplo, las películas

## ES 2 806 265 T3

5 tienen preferentemente un Módulo (ASTM 882) en la MD dentro del intervalo de 100 kpsi o 120 kpsi a 250 kpsi o 300 kpsi o 350 kpsi; y un Módulo en la TD dentro del intervalo de 100 kpsi o 150 kpsi a 300 kpsi o 350 kpsi o 400 kpsi o 450 kpsi. Además, las películas descritas en la presente descripción tienen, preferentemente, una rigidez de Gurley (ASTM D6125-97 (2007)) en la MD dentro del intervalo de 8 mg o 10 mg a 18 mg o 20 mg o 24 mg; y una rigidez de Gurley en la TD dentro del intervalo de 8 mg o 10 mg a 25 mg o 30 mg o 35 mg.

Los materiales que comprenden cada capa de las películas descritas en la presente descripción se aclaran, pero no se limitan a las modalidades descritas más abajo.

10 *Polipropileno de la capa central.* El "polipropileno", que se usa preferentemente en la capa central, es un homopolímero o copolímero que comprende de 60 % en peso o 70 % en peso u 80 % en peso u 85 % en peso o 90 % en peso o 95 % en peso o 98 % en peso o 99 % en peso a 100 % en peso de unidades derivadas de propileno (y que comprende dentro del intervalo de 0 % en peso o 1 % en peso o 5 % en peso a 10 % en peso o 15 % en peso o 20 % en peso o 30 % en peso o 40 % en peso de unidades derivadas de  $\alpha$ -olefina C2 y/o C4 a C10) y puede fabricarse por cualquier  
15 proceso conveniente mediante el uso de cualquier catalizador conveniente como se conoce en la técnica, tal como un catalizador Ziegler-Natta, un catalizador de metalloceno u otro catalizador de sitio único, mediante el uso de procesos en solución, en suspensión, a alta presión o fase gaseosa. Los copolímeros de polipropileno son polímeros útiles en ciertas modalidades, especialmente los copolímeros de propileno con etileno y/o buteno, y comprenden unidades derivadas de propileno dentro del intervalo de 70 % en peso u 80 % en peso a 95 % en peso o 98 % en peso del polipropileno. En cualquier caso, los polipropilenos útiles tienen un punto de fusión (ASTM D3418) de al menos 125 °C o 130 °C o 140 °C o 150 °C o 160 °C, o dentro de un intervalo de 125 °C o 130 °C a 140 °C o 150 °C o 160 °C. Un polipropileno "altamente cristalino" es útil en ciertas modalidades y es típicamente isotáctico y comprende 100 % en peso de unidades derivadas de propileno (homopolímero de propileno) y tiene un punto de fusión relativamente alto mayor que (mayor o igual que) 140 °C o 145 °C o 150 °C o 155 °C o 160 °C o 165 °C.

25 El término "cristalino", como se usa en la presente descripción, caracteriza aquellos polímeros que poseen altos grados de orden inter e intramolecular. Preferentemente, el polipropileno tiene un calor de fusión ( $H_f$ ) mayor que 60 J/g o 70 J/g u 80 J/g, según se determina por el análisis DSC. El calor de fusión depende de la composición del polipropileno; la energía térmica para el orden más alto de polipropileno se estima en 189 J/g, es decir, el 100 % de cristalinidad es igual a un calor de fusión de 189 J/g. Un homopolímero de polipropileno tendrá un mayor calor de fusión que un copolímero o una mezcla de homopolímero y copolímero. Además, los polipropilenos útiles en la presente descripción pueden tener una temperatura de transición vítrea (ISO 11357-1,  $T_g$ ), preferentemente, entre -20 °C o -10 °C o 0 °C a 10 °C o 20 °C o 40 °C o 50 °C. Preferentemente, los polipropilenos tienen una temperatura de reblandecimiento Vicat (ISO 306 o ASTM D 1525) mayor que 120 °C o 110 °C o 105 °C o 100 °C, o dentro de un intervalo de 100 °C o 105 °C a 110 °C o 120 °C o 140 °C o 150 °C, o un intervalo particular de 110 °C o 120 °C a 150 °C.

40 Preferentemente, el polipropileno tiene un índice de fluidez ("MFR", 230 °C, 2,16 kg, ASTM D1238) dentro del intervalo de 0,1 g/10 min o 0,5 g/10 min o 1 g/10 min a 4 g/10 min o 6 g/10 min u 8 g/10 min o 10 g/10 min o 12 g/10 min o 16 g/10 min o 20 g/10 min. Además, el polipropileno puede tener una distribución de peso molecular (determinada por GPC) de 1,5 o 2,0 o 2,5 a 3,0 o 3,5 o 4,0 o 5,0 o 6,0 u 8,0, en ciertas modalidades. Los grados adecuados de polipropileno que son útiles en las películas orientadas descritas en la presente descripción incluyen los fabricados por ExxonMobil, LyondellBasell, Total, Borealis, Japan Polypropylene, Mitsui y otras fuentes.

45 *Elastómeros a base de propileno.* Para mejorar ciertas propiedades de la capa de película cenral y/o de polipropileno, especialmente polipropileno altamente cristalino, es conveniente adicionar un agente que sea miscible con el polipropileno pero que adicione algo de suavidad a la película. El inventor ha encontrado útiles los elastómeros de propileno- $\alpha$ -olefina. Como se usa en la presente descripción, un "elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina" se refiere a un copolímero aleatorio que es elastomérico, tiene una cristalinidad moderada y posee unidades derivadas de propileno y una o más unidades derivadas de etileno,  $\alpha$ -olefinas superiores y/u, opcionalmente, unidades derivadas de dienos. Uno o una mezcla de diferentes elastómeros de propileno- $\alpha$ -olefina puede estar presente en las composiciones del centro, preferentemente solo uno. Los elastómeros basados en propileno son copolímeros de propileno que tienen una cantidad intermedia de  $\alpha$ -olefina, tal como dentro de un intervalo de 5 % en peso u 8 % en peso o 10 % en peso o 12 % en peso a 18 % en peso o 20 % en peso o 22 % en peso o 25 % en peso de unidades derivadas de  $\alpha$ -olefina. En una modalidad particular, donde está presente más de un comonómero, la cantidad de un comonómero particular  
55 puede ser inferior a 5 % en peso, pero el contenido combinado de comonómero es superior a 5 % en peso. Los elastómeros de propileno- $\alpha$ -olefina pueden describirse por cualquier número de parámetros diferentes y esos parámetros pueden comprender un intervalo numérico compuesto por cualquier límite superior conveniente con cualquier límite inferior conveniente como se describe en la presente descripción.

60 Preferentemente, el elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina comprende etileno o unidades derivadas de  $\alpha$ -olefinas C4-C10 (o "unidades derivadas de comonómeros") dentro del intervalo de 5 % en peso o 7 % en peso o 9 % en peso a 13 % en peso o 16 % en peso o 18 % en peso o 20 % en peso o 25 % en peso, en peso del elastómero. El elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina puede comprender además dos unidades derivadas de comonómeros diferentes. Además, estos copolímeros y terpolímeros pueden comprender unidades derivadas de dieno como se describe más abajo. Preferentemente, el elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina comprende unidades derivadas de propileno y unidades de comonómero seleccionados de etileno, 1-hexeno y 1-octeno. Y, con mayor preferencia, el comonómero es etileno y,

por lo tanto, el elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina es un copolímero de propileno-etileno. Cuando están presentes los dienos, el elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina comprende menos de 5 % en peso o 3 % en peso, en peso del elastómero, de unidades derivadas de dieno, o dentro del intervalo de 1 % en peso o 0,5 % en peso o 1 % en peso a 5 % en peso en otras modalidades. Los dienos adecuados incluyen, por ejemplo: 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, dicitlopentadieno (DCPD), etilideno norborneno (ENB), norbornadieno, 5-vinil-2-norborneno (VNB), y combinaciones de los mismos.

Estos elastómeros de propileno- $\alpha$ -olefina pueden tener algunas secuencias de polipropileno isotáctico, pero además tienen algunas regiones amorfas en las cadenas poliméricas, lo que imparte a los mismos y a las composiciones en las que se mezclan, cualidades convenientes. Preferentemente, los elastómeros de propileno- $\alpha$ -olefina tienen un punto de fusión de menos de 110 °C o 100 °C o 90 °C u 80 °C; y, en otras modalidades, dentro del intervalo de 10 °C o 15 °C o 20 °C o 25 °C a 65 °C o 75 °C u 80 °C o 95 °C o 105 °C o 110 °C. En ciertas modalidades, los elastómeros de propileno- $\alpha$ -olefina no tienen un punto de fusión discernible pero se describen mejor por su temperatura de reblandecimiento Vicat. Ya sea que los copolímeros tengan un punto de fusión o no, los elastómeros de propileno- $\alpha$ -olefina, preferentemente, tienen una temperatura de reblandecimiento Vicat (ISO 306 o ASTM D 1525) de menos de 120 °C o 110 °C o 105 °C o 100 °C, o dentro de un intervalo de 50 °C o 60 °C a 110 °C o 120 °C, o dentro de un intervalo muy particular de 70 °C u 80 °C a 100 °C o 110 °C. Preferentemente, el punto de reblandecimiento del polipropileno usado en la capa central es al menos 5 °C o 10 °C o 15 °C o 20 °C mayor que el punto de reblandecimiento de los elastómeros de propileno- $\alpha$ -olefina usados como un aditivo del centro.

Preferentemente, los elastómeros de propileno- $\alpha$ -olefina tienen un calor de fusión ( $H_f$ ), determinado de acuerdo con el procedimiento de calorimetría diferencial de barrido (DSC) descrito en la presente descripción, dentro del intervalo de 0,5 J/g o 1 J/g o 5 J/g a 35 J/g o 40 J/g o 50 J/g o 65 J/g o 75 J/g. En ciertas modalidades, el valor de  $H_f$  es inferior a 75 J/g o 60 J/g o 50 J/g o 40 J/g. Preferentemente, los elastómeros de propileno- $\alpha$ -olefina tienen un por ciento de cristalinidad dentro del intervalo de 0,5 % a 40 %, y de 1 % a 30 % en otra modalidad y de 5 % a 25 % en otra modalidad más, en donde "por ciento de cristalinidad" se determina de acuerdo con el procedimiento de DSC descrito en la presente descripción. La energía térmica para el orden más alto de polipropileno se estima en 189 J/g (es decir, el 100 % de cristalinidad es igual a 189 J/g).

Preferentemente, los elastómeros de propileno- $\alpha$ -olefina tienen un índice de fluidez ("MFR", ASTM D1238, 2,16 kg, 230 °C) dentro del intervalo de 0,5 g/10 min o 1 g/10 min o 1,5 g/10 min o 2 g/10 min a 4 g/10 min o 6 g/10 min o 12 g/10 min o 16 g/10 min o 20 g/10 min en otras modalidades.

Preferentemente, la distribución del peso molecular (MWD) de los elastómeros de propileno- $\alpha$ -olefina está dentro del intervalo de 1,5 o 1,8 o 2,0 a 3,0 o 3,5 o 4,0 o 5,0. Las técnicas para determinar el peso molecular ( $M_n$ ,  $M_z$  y  $M_w$ ) y la distribución del peso molecular (MWD) son las siguientes y como en *Verstate* y *otros* en 21 MACROMOLECULES 3360 (1988). Las condiciones descritas en la presente descripción gobiernan sobre las condiciones de prueba publicadas. El peso molecular y la distribución del peso molecular se miden mediante el uso de un cromatógrafo de permeación en gel Waters 150 equipado con un fotómetro de dispersión de luz en línea Chromatix KMX-6. El sistema se usó a 135 °C con 1,2,4-triclorobenceno como la fase móvil. Se usan las columnas de gel de poliestireno 802, 803, 804 y 805 Showdex™ (Showa-Denko America, Inc.). Esta técnica se discute en *Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials III 207* (J. Cazes ed., Marcel Dekker, 1981).

Los elastómeros de propileno- $\alpha$ -olefina descritos en la presente descripción pueden producirse mediante el uso de cualquier catalizador y/o proceso conocido para producir polipropilenos. En ciertas modalidades, los elastómeros de propileno- $\alpha$ -olefina pueden incluir copolímeros preparados de acuerdo con los procedimientos en los documentos WO 02/36651; patente de Estados Unidos núm. 6,992,158; y/o WO 00/01745. Los métodos preferidos para producir los elastómeros de propileno- $\alpha$ -olefina se encuentran en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos 2004/0236042 y la patente de Estados Unidos núm. 6,881,800. Los elastómeros de propileno- $\alpha$ -olefina preferidos están disponibles comercialmente con los nombres comerciales Vistamaxx™ (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX, Estados Unidos) y Versify™ (The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, Estados Unidos), ciertos grados de Tafmer™ XM o Notio™ (Mitsui Company, Japón), o ciertos grados de Clyrell™ y/o Softel™ (LyondellBasell Polyolefinas de los Países Bajos).

**Materiales de la capa de revestimiento.** Preferentemente, una o la dos capas de revestimiento en las películas de la invención pueden incluir (o consistir esencialmente en, o consistir en) un polímero que sea adecuado para el termosellado o la unión a sí mismo cuando se engasta entre las abrazaderas del sellador de engastado calentadas. Los polímeros convenientes que forman las capas de revestimiento tienen un punto de fusión DSC de 120 °C o 125 °C o 130 °C a 150 °C o 160 °C, una dureza Shore D dentro del intervalo de 55 o 56 a 65 o 70 y un módulo de flexión (ISO 178) de al menos 500 MPa o 600 MPa o 650 MPa, o en otra modalidad dentro del intervalo de 400 MPa o 500 MPa o 600 MPa a 800 MPa o 900 MPa o 1000 MPa o 1500 MPa o 2000 MPa. Comúnmente, los polímeros de la capa de revestimiento adecuados incluyen copolímeros o terpolímeros de etileno, propileno y butileno (terpolímero EPB) y pueden tener puntos de fusión DSC de menos de 140 °C o 135 °C, o dentro de un intervalo de 100 °C a 135 °C o 140 °C. En algunas modalidades preferidas, las capas de revestimiento pueden comprender además un polímero seleccionado de homopolímero de propileno, copolímero de etileno-propileno, homopolímero y copolímero de butileno, acetato de etilenvinilo (EVA), homopolímero de propileno catalizado con metaloceno, polietileno (de baja densidad,

lineal de baja densidad, de densidad media o alta), y combinaciones de los mismos. Un ejemplo de un terpolímero EPB adecuado es el terpolímero a base de propileno 7510 de Japan Polypropylene Corp. En una modalidad particular, las capas de revestimiento consisten esencialmente en uno o más copolímeros de propileno-etileno o terpolímeros de propileno-etileno-butileno.

Pueden utilizarse mezclas de polímeros termosellables en la primera, segunda o ambas capas de revestimiento en las películas de la invención. Por lo tanto, junto con los polímeros de la capa de revestimiento identificados anteriormente, puede haber, por ejemplo, otros polímeros, tal como el homopolímero de polipropileno, por ejemplo, uno que sea igual o diferente al polipropileno de la capa central. La primera capa de revestimiento puede incluir adicionalmente o alternativamente materiales seleccionados del grupo que consiste en copolímeros aleatorios de etileno-propileno, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE) y combinaciones de los mismos.

Preferentemente, la primera, segunda o ambas capas de revestimiento comprenden al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en un polímero o copolímero de polietileno (PE), un polímero o copolímero de polipropileno, un copolímero de etileno-propileno, un terpolímero de EPB, un copolímero de propileno-butileno (PB) y combinaciones de los mismos. Preferentemente, el polímero PE es polietileno de alta densidad (HDPE), tal como HD-6704.67 (ExxonMobil Chemical Company), M-6211 o HDPE M-6030 (Equistar Chemical Company). Un copolímero de etileno-propileno adecuado es Fina 8573 (Total). Los terpolímeros de EPB preferidos incluyen Japan Polypropylene 7510 y 7794 (Japan Polypropylene Corp.). Para las funciones de recubrimiento e impresión, la primera capa de revestimiento puede comprender, preferentemente, un copolímero que ha sido tratado superficialmente.

La capa de revestimiento puede comprender además (o consistir esencialmente en) un copolímero de bloque estirénico. Los polímeros convenientes tendrán una densidad dentro del intervalo de 0,850 g/cc o 0,860 g/cc o 0,870 g/cc a 0,930 g/cc o 0,940 g/cc o 0,960 g/cc o 1,000 g/cc o 1,050 g/cc (ISO 1183). Preferentemente, los copolímeros de bloque estirénico comprenden de 15 % en peso o 20 % en peso o 25 % en peso a 35 % en peso o 40 % en peso o 45 % en peso o 50 % en peso de unidades derivadas de estireno, por peso del copolímero. Preferentemente, el copolímero de bloque estirénico es un terpolímero de estireno-etileno/butileno-estireno que tiene un índice de fluidez (MFR, ASTM D 1238, 230 °C a 2,16 kg) de 0,5 g/10 min o 1 g/10 min o 2 g/10 min o 3 g/10 min a 6 g/10 min u 8 g/10 min o 10 g/10 min o 12 g/10 min. Los copolímeros de bloque estirénico convenientes pueden ser elastómeros estirénicos SEBS o SBBS Tuftec™ de Asahi Kasei Chemicals; Chevron Phillips K-Resins™; y los elastómeros Kraton™ D o G.

El copolímero de bloque estirénico puede comprender de 50 % en peso o 60 % en peso o 70 % en peso a 90 % en peso o 100 % en peso, por peso de los materiales de la capa de revestimiento, de la capa de revestimiento. La capa de revestimiento puede consistir esencialmente en, o consistir en, el copolímero de bloque estirénico, pero cuando hay otros materiales presentes, los materiales de la capa de revestimiento o los materiales de la capa central pueden constituir una porción o todo el resto, especialmente en películas de tres capas sin capas de adhesivo. Preferentemente, la(s) capa(s) de revestimiento se fabrica(n) de una mezcla del copolímero de bloque estirénico y los polímeros a base de etileno descritos anteriormente, este último que está presente en la capa de revestimiento dentro de un intervalo de 5 % en peso o 10 % en peso o 20 % en peso a 40 % en peso o 50 % en peso, en peso de la capa de revestimiento.

**Aditivos.** Los aditivos pueden estar presentes en una o más capas de las películas de múltiples capas de esta descripción. Típicamente, los aditivos están presentes, en todo caso, a un nivel de 0,1 % en peso o 0,5 % en peso a 1 % en peso o 2 % en peso o 3 % en peso o 5 % en peso, por peso de los materiales en la capa dada. En algunos casos, tal como para los agentes de cavitación u opacificantes, las cantidades pueden estar dentro del intervalo de 5 % en peso a 10 % en peso o 15 % en peso o 20 % en peso o 30 % en peso, por peso de la capa dada. Los ejemplos de aditivos incluyen, pero sin limitarse a, agentes opacificantes, pigmentos, colorantes, agentes de cavitación, agentes deslizantes, antioxidantes, agentes antiniebla, agentes antiestáticos, agentes antibloqueos, rellenos, aditivos de barrera de humedad, aditivos de barrera de gas, y combinaciones de los mismos. Tales aditivos pueden usarse en cantidades efectivas, que varían en dependencia de la aplicación y la propiedad deseada.

Los ejemplos de agentes opacificantes, pigmentos o colorantes adecuados incluyen óxido de hierro, negro de humo, aluminio, dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), tereftalato de polibutileno (PBT), talco, agentes de nucleación beta y combinaciones de los mismos.

Los aditivos de cavitación o iniciadores de huecos pueden incluir cualquier material orgánico o inorgánico adecuado que sea incompatible con el(los) material(es) polimérico(s) de la(s) capa(s) a la que se añaden, a la temperatura de orientación biaxial, para crear una película opaca. Los ejemplos de partículas iniciadoras de huecos adecuadas son PBT, nailon, esferas de vidrio preformadas sólidas o huecas, perlas o esferas metálicas, esferas de cerámica, carbonato de calcio, talco, tiza o combinaciones de los mismos. El diámetro promedio de las partículas iniciadoras de huecos típicamente puede estar dentro del intervalo de 0,1 µm a 2 µm o 3 µm o 5 µm u 8 µm o 10 µm. La cavitación puede introducirse además mediante cavitación beta, que incluye la creación de cristales de polipropileno en forma beta y la conversión de al menos algunos de los cristales beta en cristales de polipropileno en forma alfa y la creación de un pequeño vacío restante después de la conversión. Las modalidades preferidas de la capa central beta cavitadas

pueden comprender además un agente de nucleación beta cristalino. Puede usarse sustancialmente cualquier agente de nucleación beta-cristalino (“agente de nucleación beta” o “nucleador beta”).

5 Los agentes de deslizamiento pueden incluir amidas de ácido alifático superior, ésteres de ácido alifático superior, ceras, aceites de silicona y jabones metálicos. Tales agentes de deslizamiento pueden usarse en cantidades que varían de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 2 % en peso, en base al peso total de la capa a la que se añade. Un ejemplo de un aditivo de deslizamiento que puede ser útil es la erucamida.

10 Los agentes de deslizamiento no migratorios, usados en una o más capas de revestimiento de las películas de múltiples capas, pueden incluir metacrilato de polimetilo (PMMA). El agente de deslizamiento no migratorio puede tener un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 8  $\mu\text{m}$ , o aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , o aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 4  $\mu\text{m}$ , en dependencia del grosor de la capa y las propiedades de deslizamiento deseadas. Alterativamente, el tamaño de las partículas en el agente de deslizamiento no migratorio, tal como PMMA, puede ser mayor que aproximadamente el 20 % del grosor de la capa de revestimiento que contiene el agente de deslizamiento, o mayor que aproximadamente el 40 % del grosor de la capa de revestimiento, o mayor que aproximadamente 50 % del grosor de la capa de revestimiento. El tamaño de las partículas de tales agentes de deslizamiento no migratorios puede ser al menos aproximadamente 10 % mayor que el grosor de la capa de revestimiento, o al menos aproximadamente 20 % mayor que el grosor de la capa de revestimiento, o al menos aproximadamente 40 % mayor que el grosor de la capa de revestimiento. Generalmente, se contemplan agentes de deslizamiento no migratorios de partículas, esféricas, que incluyen las resinas de PMMA, como Epostar™ (disponible comercialmente en Nippon Shokubai Co., Ltd.). Además se sabe que existen otras fuentes comerciales de materiales adecuados. “No migratorio” significa que estas partículas generalmente no cambian de ubicación a lo largo de las capas de la película a la manera de los agentes de deslizamiento migratorios. Se contempla además, un polidialquil siloxano convencional, tal como aceite de silicona o aditivo de goma que tiene una viscosidad de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 2 000 000 centistokes.

20 Los antioxidantes adecuados pueden incluir antioxidantes fenólicos, tales como Irganox™ 1010 (Ciba-Geigy Company). Un antioxidante de este tipo se usa generalmente en cantidades que varían de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 2 % en peso, en base al peso total de la(s) capa(s) a la que se añade.

30 Los agentes antiestáticos pueden incluir sulfonatos de metales alcalinos, polidiorganosiloxanos modificados con poliéter, polialquilfenilsiloxanos y aminas terciarias. Tales agentes antiestáticos pueden usarse en cantidades que varían de aproximadamente 0,05 % en peso a aproximadamente 3 % en peso, en base al peso total de la(s) capa(s).

35 Los ejemplos de agentes antibloqueo adecuados pueden incluir productos a base de silicio tal como Sylobloc™ 44 (Grace Davison Products), partículas de PMMA como Epostar (Nippon Shokubai Co., Ltd.) o polisiloxanos como Tospearl™ (GE Bayer Silicones). Un agente antibloqueo de este tipo comprende una cantidad efectiva de hasta aproximadamente 3000 ppm del peso de la(s) capa(s) a la que se añade.

40 Los rellenos pueden incluir materiales sólidos inorgánicos finamente divididos, tal como sílice, sílice pirógena, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, silicato de calcio, silicato de aluminio, caolín, talco, bentonita, arcilla, wollastonita y pulpa.

45 Los aditivos adecuados de barrera de humedad y gases pueden incluir cantidades efectivas de resinas de bajo peso molecular, resinas de hidrocarburos, particularmente resinas de petróleo, resinas de estireno, resinas de ciclopentadieno y resinas de terpeno.

50 Opcionalmente, una o más capas de revestimiento pueden combinarse con una cera o recubrirse con un recubrimiento que contiene cera, para lubricidad, en cantidades que varían de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 15 % en peso basado en el peso total de la capa de revestimiento. Se contempla cualquier cera convencional, tal como, pero sin limitarse a, cera Carnauba™ (disponible comercialmente de Michelman Corporation) y cera Be Square™ (disponible comercialmente de Baker Hughes Corporation) que sea útil en películas termoplásticas.

55 *Proceso de producción.* Se prefiere que todas las capas de las estructuras de películas de múltiples capas de la presente invención sean coextrudidas, después de lo cual la película puede orientarse biaxialmente (orientación primaria) y después orientarse en segundo lugar en la dirección en la que se desea la contracción. La coextrusión puede llevarse a cabo en forma de masa fundida de múltiples capas a través de un troquel plano. Las etapas de orientación pueden efectuarse mediante el uso de rodillos y/o pinzas de calandrado como se conoce en la técnica.

60 Preferentemente, las películas se estiran primero en la dirección de la máquina (MD) en una relación de estiramiento de 2,5 o 3 o 4 a 6 o 6,5 a una temperatura de 80 °C a 120 °C. A continuación, la película se estira en la dirección transversal (TD) en una relación de estiramiento de 4 o 6 a 10 o 12 a una temperatura de 100 °C a 125 °C. Finalmente, la película se estira por segunda vez en la MD en una relación de estiramiento de 1,2 a 1,3 o 1,4 o 1,5 o 2,0 a una temperatura de 140 °C a 180 °C, en ciertas modalidades la película se enfría por debajo de 100 °C después de cada etapa de estiramiento. En una modalidad particular, la película no se enfría después del estiramiento en la TD.

Para minimizar la contracción en la TD que pueda afectar negativamente la estabilidad térmica de la segunda dirección, por ejemplo, la estabilidad térmica MD, es conveniente mantener una distancia mínima entre los rodillos de estiramiento usados en la orientación MD. Tales distancias pueden ser inferiores a 30 cm, por ejemplo, de 5 cm a 10 cm. La película uniaxialmente contraíble resultante, después de una orientación secundaria, puede variar en grosor de 10 µm a 64 µm (0,4 mils a 2,4 mils), preferentemente de 20 µm a 56 µm (0,8 mils a 2,2 mils).

Las películas de la presente invención pueden prepararse además al orientarlas en una línea que utiliza motores lineales para impulsar directamente pares opuestos de las pinzas de calandrado sincrónicamente. La película puede orientarse principalmente mediante la aceleración sincronizada a lo largo de una trayectoria divergente, directamente opuesta a los pares de pinzas de calandrado que sostienen la película, lo que logra así una orientación biaxial simultánea. La orientación secundaria en la MD en la misma calandria puede efectuarse a lo largo de una trayectoria paralela posterior a la trayectoria divergente mediante la aceleración simultánea de los 20 pares de pinzas de calandrado directamente opuestas a lo largo de una porción de la trayectoria paralela.

El equipo usado para estirar la película puede ser un factor de cómo se establecen las relaciones de estiramiento. Para una línea LISIM, por ejemplo, la relación de estiramiento se controla mediante la velocidad del rodillo con pinzas. Durante la primera MDO, la trama de películas avanza a una velocidad creciente con un conjunto de pinzas paralelas. En el mismo horno grande durante la TDO, la película se estira en un ángulo divergente a alta velocidad constante. Después, tras alcanzar la TDO máxima y/o deseada, la película se moverá a mayor velocidad al pasar por la segunda MDO. Todos estos procesos MD/TD/MD en equipos LISIM se realizan en secuencia en el mismo horno sin enfriamiento. Sin embargo, cada zona de orientación puede tener diferentes configuraciones de temperatura.

Por otro lado, la película a partir de una orientación secuencial se enfriaría durante cada etapa de orientación. Una lámina base se enfría primero en una lámina sólida. La lámina sólida se calienta a una temperatura suficiente para estirarse en la MD (proceso de MDO). Después, la lámina de MDO se enfría ligeramente y después se vuelve a calentar en la zona de precalentamiento del horno en TD. Siempre hay un hueco/espacio entre la salida de la MDO y el punto de entrada de la TDO. El operador de línea necesitaría este espacio para manejar la trama que pasa por cada sección. Usualmente se coloca una bobinadora de recortes entre MDO y TDO para enrollar la lámina de MDO durante el arranque. Para una línea LISIM, no habría espacio entre MDO y TDO.

Por lo tanto, en la presente descripción se proporciona un método para formar una película de propileno orientada biaxialmente que comprende al menos una capa central intercalada entre al menos dos capas de revestimiento, el método comprende coextrudir una capa central que comprende polipropileno y dentro del intervalo de 20 % en peso a 50 % en peso, por peso de los materiales en la capa central, de un elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina que tiene, dentro del intervalo de 5 % en peso o 6 % en peso u 8 % en peso a 12 % en peso o 16 % en peso o 20 % en peso o 25 % en peso unidades derivadas de  $\alpha$ -olefina, por peso del copolímero; y capas de revestimiento que comprenden un polímero que tiene un punto de fusión dentro del intervalo de 125 °C o 130 °C a 150 °C o 160 °C, una dureza Shore D dentro del intervalo de 55 o 56 a 65 o 70, y un módulo de flexión (ISO 178) de al menos 500 MPa o 600 MPa o 650 MPa; formar al menos una película de tres capas; estirar la película dos veces en la MD, el primer estiramiento está dentro del intervalo de una relación de 2,5 a 6,5 a 80 °C a 120 °C, y el segundo estiramiento está dentro del intervalo de una relación de 1,2 a 1,5 a 140 °C a 180 °C; y estirar la película un vez en la TD simultáneamente o después del primer estiramiento en MD y antes del segundo estiramiento en MD; en el que el valor de estabilidad dimensional MD es menor que -10 % o -20 % o -30 % o -40 % (15 segundos a 135 °C), y un valor de estabilidad dimensional TD dentro del intervalo de -2 % o 0,5 % a 6 % u 8 % (15 segundos a 135 °C). La película puede tener otras propiedades convenientes como se describe en la presente descripción.

Preferentemente, la película se estira en la TD después del primer estiramiento en la MD pero antes del segundo estiramiento en la MD en una relación de 4 o 6 a 10 o 12. Y aún en otra modalidad, la película se estira primero simultáneamente en la MD y la TD en una relación de 4 o 6 a 10 o 12, seguido de estiramiento nuevamente en la MD.

La película contraíble uniaxialmente en la MD resultante exhibe una contracción mayor que 15 %, preferentemente una contracción mayor que 18 % o incluso una contracción de 25 % o más en la MD, después de 7 minutos de exposición a una temperatura superior a 130 °C. Sin embargo, a temperaturas iguales o inferiores a aproximadamente 50 °C, se obtiene una contracción en la misma dirección de menos de 3 %, preferentemente menos de 2 %, después de siete días. Las películas descritas en la presente descripción pueden exhibir  $\pm$  8% de estabilidad, preferentemente -2 % a + 4 % de estabilidad o +6% o +8 % de estabilidad en la dirección perpendicular a la de la orientación MD secundaria (es decir, TD). La estabilidad de -2 % a +4 % o +6 % o +8 % significa que la dimensión de la película perpendicular a la dirección de orientación secundaria, después de calentar a una temperatura superior a 130 °C, no se contrae más de, por ejemplo, 2 % o se expande no más de 4 % de la dimensión original de la película a temperatura ambiente.

El intervalo de temperatura más alto dado en el párrafo anterior es típico para la aplicación de etiquetas a los envases. El intervalo de temperatura más bajo es típico para el almacenamiento de rollos de película antes de la aplicación de la etiqueta. Por lo tanto, el comportamiento de contracción descrito garantiza una buena conformidad de las etiquetas en los envases, pero minimiza los defectos debido a una contracción excesiva en forma de rollo.

Como se mencionó, las películas están orientadas, preferentemente, biaxialmente, pero son contraíbles solo sustancialmente en la MD. Por "sustancialmente" se entiende que hay poca o ninguna expansión o contracción de la película en la TD al calentar como se describió anteriormente. Las películas descritas en la presente descripción tienen además otras propiedades favorables, tales como un Módulo (MD y TD), rigidez de Gurley (MD y TD), opacidad y otras propiedades convenientes. Las películas son muy útiles para formar las llamadas etiquetas termocontraíbles enrollables para artículos tales como botellas, etc. Una "etiqueta" es simplemente una película como se describe en la presente descripción que tiene una impresión sobre la misma, preferentemente sobre una superficie de revestimiento, con mayor preferencia una superficie de revestimiento que ha sido tratada química y/o físicamente como se conoce en la técnica.

Los siguientes son ejemplos no limitantes de las modalidades de la invención descritas en la presente descripción.

### Ejemplos

El componente central de las películas usadas para demostrar la invención son de homopolímero de polipropileno ExxonMobil™ 4612 que tiene un índice de fluidez (ASTM D1238, 230 °C, 2,16 kg) de aproximadamente 3 g/10 min, un Módulo Secante 1 en la MD de aproximadamente 119 kpsi y en la TD de aproximadamente 116 kpsi, y un punto de fusión de aproximadamente 161 °C. Un primer elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina ( $\alpha$ -PP1) es Vistamaxx™ 3980 de ExxonMobil que tiene un MFR de 8 g/10 min, un punto de fusión de 79 °C, una Resistencia a la Tracción de aproximadamente 2700 psi y un módulo de flexión de 15,4 kpsi. Un segundo elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina ( $\alpha$ -PP2) es Ciyrell™ RC1890 de LyondellBasell, que tiene un MFR de 2,5 g/10 min, una temperatura de reblandecimiento Vicat (ISO 306) de 110 °C y un Módulo de Tracción (ISO 527-1) de 500 MPa. Como un ejemplo comparativo, puede estar presente el polipropileno sindiotáctico Finaplas™ 1471 (EOD 96-30) (s-PP) de Total.

Los componentes de la capa de revestimiento de las películas usados para demostrar la invención son JPP 7510, un terpolímero C2/C3/C4 de Japan Polypropylene Corporation, MFR = 5,7 g/10 min y un punto de fusión de 130 °C, y Topas™ 8007-F04, un copolímero de olefina cíclica (COC) de Topas, que tiene una temperatura de transición vítrea de 78 °C (ISO 11357-1, -2, -3). Puede añadirse hasta aproximadamente 1 % en peso de Be Square™ Wax 195 a las capas de revestimiento.

Los componentes de la capa central (polipropileno y el aditivo en la Tabla 1) se funden en un extrusor con un tornillo de relación L/D de 20/1 para proporcionar la capa central. Un segundo y tercer extrusor, en asociación con el primer extrusor, se suministra con los materiales de la capa de revestimiento enumerados en la Tabla 1 para proporcionar las dos capas de revestimiento. Se lleva a cabo una coextrusión en estado fundido mientras se mantiene el cilindro del extrusor de material polimérico central a una temperatura suficiente para fundir la mezcla de polímeros, es decir, de 232 °C a 288 °C (450 °F a 550 °F). Los polímeros a extrudir como capas de revestimiento se mantienen en el segundo extrusor y el tercer extrusor a aproximadamente la misma temperatura que los componentes usados en la fabricación de la capa central. Las dos corrientes de material de capa de revestimiento del segundo y del tercer extrusor permiten la formación de las capas de revestimiento en cada superficie de la capa central.

Una película de tres capas se coextrude con un grosor del centro que representa aproximadamente 92 % del grosor total extrudido y el grosor de cada capa de revestimiento representa aproximadamente 4 % del grosor de la película. La lámina de película resultante se estira posteriormente 4,5 veces en la dirección de la máquina y 8 veces en la dirección transversal mediante el uso de un aparato de orientación biaxial secuencial disponible comercialmente para proporcionar una estructura de película de múltiples capas. La orientación MD se realiza a 127 °C (260 °F) y la orientación TD se realiza a una temperatura de 149 °C a 160 °C (300 °F a 320 °F). Posteriormente, la película resultante se orienta en segundo lugar en la dirección MD mediante estiramiento sobre una serie de cinco rodillos calentados a 110 °C a 121 °C (220 °F a 250 °F) directamente después del orientador TD. Se recogen muestras que se orientan en segundo lugar por estiramiento MD. El estiramiento MD secundario se mide como el porcentaje de aumento en la longitud de la película después de la orientación secundaria, que se aproxima por el aumento porcentual de la velocidad del cilindro.

Después del estiramiento secundario en la MD, la película es recocida por calentamiento moderado. Esto se puede hacer por medio de un calentador infrarrojo (IR) y/o un par de rodillos calentados. Además, el recocido puede lograrse al llevar a cabo la mayor parte del estiramiento secundario en la MD aguas arriba en la serie de cinco rodillos mencionada anteriormente y elevación de la temperatura del último. Las condiciones de recocido usadas en este ejemplo se exponen en las Tablas 1 y 2.

En la Tabla 1, la 1<sup>ra</sup> MDO y 2<sup>da</sup> MDO son relaciones de estiramiento en la MD. Para la estabilidad dimensional (estab dimens), el "-" significa contracción y ningún signo significa crecimiento o expansión de la película. Las mediciones de por ciento de "opacidad" de la película son antes de la contracción por calor y después de la contracción por calor. Se preferiría poca opacidad especialmente después de la contracción.

Algunos de los ejemplos demuestran la dificultad para fabricar este tipo de película estirable en la MD. En las películas de tres capas de la Tabla 1, el polipropileno ExxonMobil 4612 es el componente predominante de la capa central, con cantidades variables de aditivos en las Muestras 1 a 7. Al aumentar la segunda velocidad MDX a 1,3 (desde 1,2) para

## ES 2 806 265 T3

la Muestra 7, se produjo la rotura de la trama. La línea se restableció para una segunda MDO en 1,5, pero aún se produjo rotura. Con 30 % de Clyrell RC1890 ( $\alpha$ -PP2) en el centro de la Muestra 6, la operabilidad no es tan buena como aquella con un 30 % de Vistamaxx 3980 ( $\alpha$ -PPI) en el centro. Se rompe la trama con un estiramiento de MDO de 1,3 segundos.

Cuando el COC está presente en una capa de revestimiento (WB), como en la Muestra 5, se observó una ligera alteración de la fusión en el lado del baño de agua de la película, opuesto al lado del rodillo de fundición. Hubo dificultad en el estiramiento en la segunda MDO con una capa de revestimiento que comprende COC. Con COC en ambos revestimientos en la Muestra 5, se podría lograr una orientación de 5/8 (MD/TD), pero no se podría estirar después de la TDO. Además, se observó rotura de la trama cuando se estira a través de la segunda sección de MDO cuando se usa COC como ambas capas de revestimiento. Grietas en el revestimiento con delaminación en la Muestra 4.

El término "rigidez de Gurley", como se usa en la presente descripción, significa la resistencia al doblado de un material de lámina plana mediante medición de la fuerza requerida para doblar un espécimen en condiciones controladas. La prueba ASTM es D6125-97.

El término "opacidad", como se usa en la presente descripción, se refiere al porcentaje de luz incidente que se transmite a través de una película que se desvía o dispersa a más de 2,5 grados de la dirección de la luz entrante. Por otro lado, el término "transmisión de luz" como se usa en la presente descripción se refiere al porcentaje de luz incidente que pasa a través de una película. La opacidad de una película puede medirse con un espectrofotómetro o medidor de opacidad mediante el uso de ASTM D 1003. En una o más modalidades, el valor de opacidad de la película es <35 %. En otras modalidades, la opacidad es menor o igual a 20 %, o 18 %, o 15 %, o 12 %, o 10 %, o 8 %, o 5 %, o 3 %, o 2 %.

Tabla 1. Composiciones de muestra y resultados de pruebas

Muestra Núm.	Revestimientos	Capa central PP + aditivo	1 <sup>ra</sup> MDO	2 <sup>da</sup> MDO	rendimiento pulg <sup>2</sup> /lb	estab dimens 135 ° C, 15 seg		% opacidad	
						MD %	TD %	antes	después
1	JPP-7510	10 % s-PP	4,5	1,20	14 868	-20,0	3,3	7,5	4,6
2	JPP-7510	10 % $\alpha$ -PP1	4,5	1,20	14 318	-20,7	4,7	5,8	1,7
3	JPP-7510	30 % $\alpha$ -PP1	4,5	1,20	14 809	-23,7	1,7	7,3	2,1
			5,0	1,20	14 750	-24,0	1,7	6,8	1,8
			5,0	1,22	14 711	-25,0	1,0	7,6	1,9
			5,0	1,26	14 778	26,7	2,3	8,0	2,4
			5,0	1,30	14 526	-28,0	5,0	8,3	2,3
4	8007F04	30 % $\alpha$ -PP1	5,0	1,30	15 837	-28,3	5,3	14	23
5	8007F04	30 % $\alpha$ -PP2	5,0	1,2	-	-	-	-	-
	8007F04	30 % $\alpha$ -PP2	5,0	1,0	-	-	-	-	-
6	JPP-7510	30 % $\alpha$ -PP2	5,0	1,2	15 069	-23,3	2,3	7,3	3,4
			5,0	1,3	15 417	-27,3	5	7,6	3
			5,0	1,29	15 466	-27,3	3,3	8,7	2,6
7	JPP-7510	10 % $\alpha$ -PP2	5,0	1,2	15 144	-21,3	2	5,2	2,0

Tabla 2. Análisis dimensional detallado y pruebas de módulo de muestras

Muestra Núm.	grosor. mil	Módulo (kpsi)		Rigidez de Gurley		% opacidad de etiqueta	Estab. Dim. / MD, % (°C)							Estab. Dim. / TD, % (°C)								
		MD	TD	MD	TD		71	82	93	104	116	127	135	143	71	82	93	104	116	127	135	143
1	2,21	237	339	14	23,4	7,0	-4,2	-7	-9,3	-8,3	-15	-17	-19	-20	1,33	2	2,5	2,83	3,67	3,67	2,5	0,67
2	2,17	219	296	16,8	23,6	5,4	-4,7	-7,7	-7,2	-9,5	-17	-18	-19	-21	1,67	2,33	3	4	4,17	4	2,67	1
3	2,12	133	170	11,6	12,8	8,9	-5,3	-9,3	-15	-19	-24	-25	-27	-28	1,67	2,33	3,5	4	4,33	3,67	2,17	-2,3
4	1,94	131	169	8,7	16,5	15,3	-6,7	-6,2	-18	-22	-25	-27	-28	-29	2,17	3,67	5	5,17	5,17	4,17	3,33	0,83
5	2,24	209	277	14	19,4	5,0	-5,5	-8,7	-7,2	-15	-18	-20	-21	-23	1,67	2,67	3,33	3,67	4	3,17	1,67	-3,8
6	2,14	220	-	15,1	16,5	7,6	-5,5	-9	-7,8	-17	-17	-24	-25	-27	2	2,83	4	4,67	4,17	5	3,67	-2
7	2,14	272	353	16,6	25,1	3,6	-5,7	-8,2	-5,5	-8,2	-8,2	-18	-19	-21	1,67	2,5	3,5	4	3,5	4	2,5	-2,5

## ES 2 806 265 T3

Tras describir diversas características de las películas contraíbles uniaxialmente y orientadas biaxialmente, y métodos de fabricación de las mismas, en la presente descripción se describe en modalidades numeradas:

- 5 1. Una película que comprende al menos una capa central intercalada entre al menos dos capas de revestimiento, las capas comprenden (o consisten esencialmente en):
  - 10 (i) una capa central que comprende (o que consiste esencialmente en) polipropileno y dentro del intervalo de 20 % en peso a 50 % en peso, por peso de los materiales en la capa central, de un elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina que tiene dentro del intervalo de 5 % en peso o 6 % en peso u 8 % en peso a 12% en peso o 16 % en peso o 20 % en peso o 25 % en peso unidades derivadas de  $\alpha$ -olefina, por peso del copolímero; y
  - 15 (ii) capas de revestimiento que comprenden uno o más polímeros que tienen un punto de fusión dentro del intervalo de 125 °C o 130 °C a 150 °C o 160 °C, una dureza Shore D dentro del intervalo de 55 o 56 a 65 o 70, y un módulo de flexión (ISO 178) de al menos 600 MPa o 650 MPa; y en la que la película tiene un valor de opacidad de menos de 5 % u 8 % o 10 %, y
- 20 2. La película de la modalidad 1, en la que el polipropileno tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat (ISO 306 o ASTM D 1525) mayor que 120 °C o 110 °C o 105 °C o 100 °C; y el elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de menos de 120 °C o 110 °C o 105 °C o 100 °C.
- 25 3. La película de las modalidades 1 o 2, en la que la temperatura de reblandecimiento Vicat del polipropileno es al menos 5 °C o 10 °C o 15 °C o 20 °C o 30 °C mayor que la temperatura de reblandecimiento Vicat del elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina.
- 30 4. La película de una cualquiera de las modalidades mencionadas anteriores, en la que la película tiene una contracción en la MD de al menos 5 % o 10 % o 15 % a 143 °C.
- 35 5. La película de una cualquiera de las modalidades mencionadas anteriores, en donde la película no tiene contracción en la TD o se expande (tiene una estabilidad dimensional) de -1 % o 0 % a 2 % o 4 % u 8 % a 143 °C.
- 40 6. La película de una cualquiera de las modalidades mencionadas anteriores, en la que el polipropileno sindiotáctico está ausente de la capa central.
- 45 7. La película de una cualquiera de las modalidades mencionadas anteriores, en la que los copolímeros basados en etileno, los copolímeros que tienen al menos 60 % en peso o 70 % en peso u 80 % en peso de unidades derivadas de etileno, están ausentes de la capa central.
- 50 8. La película de una cualquiera de las modalidades mencionadas anteriores, en la que las capas de revestimiento consisten esencialmente en uno o más copolímeros de propileno-etileno o terpolímeros de propileno-etileno-butileno.
- 55 9. La película de una cualquiera de las modalidades mencionadas anteriores, en la que la película tiene un Módulo en la MD dentro del intervalo de 100 kpsi o 120 kpsi a 250 kpsi o 300 kpsi o 350 kpsi; y un módulo en la TD dentro del intervalo de 100 kpsi o 150 kpsi a 300 kpsi o 350 kpsi o 400 kpsi o 450 kpsi.
- 60 10. La película de una cualquiera de las modalidades mencionadas anteriores, en la que la película tiene una rigidez de Gurley en la MD dentro del intervalo de 8 mg o 10 mg a 18 mg o 20 mg o 24 mg; y una rigidez de Gurley en la TD dentro del intervalo de 8 mg o 10 mg a 25 mg o 30 mg o 35 mg.
- 65 11. La película de una cualquiera de las modalidades mencionadas anteriores, en donde la película está orientada biaxialmente y es contraíble uniaxialmente.
12. Un artículo que comprende la película de una cualquiera de las modalidades mencionadas anteriores envuelta circunferencialmente alrededor de un envase.
13. Un método para formar la película de una cualquiera de las modalidades mencionadas anteriores, el método comprende coextrudir la capa central entre las al menos dos capas de revestimiento y opcionalmente las capas de adhesivo y/u otras capas de material:
  - (i) una capa central que comprende polipropileno y dentro del intervalo de 20 % en peso a 50 % en peso, por peso de los materiales en la capa central, de un elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina que tiene, dentro del intervalo de 5 % en peso o 6 % en peso u 8 % en peso a 12% en peso o 16 % en peso o 20 % en peso o 25 % en peso unidades derivadas de  $\alpha$ -olefina, por peso del copolímero; y
  - (ii) una primera capa de revestimiento que comprende un polímero que tiene un punto de fusión dentro del

- intervalo 25 de 125 °C o 130 °C a 150 °C o 160 °C, una dureza Shore D dentro del intervalo de 55 o 56 a 65 o 70, y un módulo de flexión (ISO 178) de al menos 500 MPa o 600 MPa o 650 MPa; y
- (iii) una segunda capa de revestimiento de un polímero que tiene un punto de fusión dentro del intervalo de 125 °C a 160 °C, una dureza Shore D dentro del intervalo de 55 a 70 y un módulo de flexión (ISO 178) de al menos 500 MPa;
- 5 formar al menos una película de tres capas;
- estirar la película dos veces en la MD, el primer estiramiento está dentro del intervalo de una relación de 2,5 a 6,5 a 80 °C a 120 °C, y el segundo estiramiento está dentro del intervalo de una relación de 1,2 a 1,5 a 140 °C a 180 °C; y
- 10 estirar la película una vez en la TD simultáneamente con o después del primer estiramiento en la MD y antes del segundo estiramiento en la MD;
- en el que el valor de estabilidad dimensional en la MD es menor que -10 % o -20 % o -30 % o -40 % (15 segundos a 135 °C) y un valor de estabilidad dimensional en la TD dentro del intervalo 5 de -2 % o 0,5 % a 2 % o 4 % o 6 % u 8 % (15 segundos a 135 °C).
- 15
14. El método de la modalidad 13, en el que la película se estira en la TD después del primer estiramiento en la MD pero antes del segundo estiramiento en la MD en una relación de 4 o 6 a 10 o 12.
- 20
15. El método de las modalidades 13 o 14, en el que la película se estira simultáneamente en la MD y la TD en una relación de 4 o 6 a 10 o 12, seguido de estiramiento nuevamente en la MD.
16. Un método para fabricar un artículo que comprende envolver una película fabricada de acuerdo con el método de una cualquiera de las modalidades 13-15 mencionadas alrededor de un envase.
- 25
17. La invención en la presente descripción incluye el uso de una película de polipropileno como una etiqueta termocontraíble enrollable que comprende al menos una capa central intercalada entre al menos dos capas de revestimiento, las capas comprenden (o consisten esencialmente en) una capa central que comprende (o que consiste esencialmente en) polipropileno y dentro del intervalo de 20 % en peso a 50 % en peso, por peso de los materiales en la capa central, de un elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina que tiene, dentro del intervalo de 5 % en peso o 6 % en peso u 8 % en peso a 12 % en peso o 16 % en peso o 20 % en peso o 25 % en peso, unidades derivadas de  $\alpha$ -olefina, por peso del copolímero; y capas de revestimiento que comprenden uno o más polímeros que tienen un punto de fusión dentro del intervalo de 125 °C o 130 °C a 150 °C o 160 °C, una dureza Shore D dentro del intervalo de 55 o 56 a 65 o 70, y un módulo de flexión (ISO 178) de al menos 600 MPa o 650 MPa; en la que la película tiene un valor de opacidad de menos de 5 % u 8 % o 10 %, y en la que el valor de estabilidad dimensional MD es menor que -10 % o -20 % o -30 % o -40% (15 segundos a 135 °C), y un valor de estabilidad dimensional TD dentro del intervalo de -2 % o -1 % o 0 % a 2 % o 4 % u 8 % (15 segundos a 135 °C).
- 35

**REIVINDICACIONES**

1. Una película que comprende al menos una capa central intercalada entre al menos dos capas de revestimiento, las capas comprenden:
  - (i) una capa central que comprende polipropileno, y dentro de un intervalo de 20 % en peso a 50 % en peso, por peso de los materiales en la capa central, de un elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina que tiene, dentro de un intervalo de 5 % en peso a 25 % en peso unidades derivadas de  $\alpha$ -olefina, por peso del copolímero en el elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina; y
  - (ii) las al menos dos capas de revestimiento comprenden uno o más polímeros que tienen un punto de fusión dentro de un intervalo de 125 °C a 160 °C (ASTM D3418), una dureza Shore D dentro de un intervalo de 55 a 70, y un módulo de flexión (ISO 178) de al menos 500 MPa;

en la que la película es una película contraíble y tiene un valor de opacidad (ASTM D 1003) de menos de 10 %, y

en la que la película está orientada biaxialmente y orientada en segundo lugar en una dirección elegida para producir al menos 15 % de contracción por encima de 130 °C en la dirección elegida que comprende una dirección de la máquina (MD) o una dirección transversal (TD).
2. La película de la reivindicación 1, en la que el polipropileno tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat (ISO 306 o ASTM D 1525) mayor que 100 °C; y el elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de menos de 120 °C.
3. La película de la reivindicación 1, en la que la temperatura de reblandecimiento Vicat del polipropileno es al menos 5 °C mayor que una temperatura de reblandecimiento Vicat del elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina.
4. La película de la reivindicación 1, en la que un valor de estabilidad dimensional en la dirección de la máquina (MD) es menor que -10 % (15 segundos a 135 °C), y un valor de estabilidad dimensional en la dirección transversal (TD) está dentro de un intervalo de -2 % a 8 % (15 segundos a 135 °C).
5. La película de la reivindicación 1, en la que la película no tiene contracción TD o se expande, como resultado de tener estabilidad dimensional, de -1 % a 8 % a 143 °C.
6. La película de la reivindicación 1, en la que el polipropileno sindiotáctico está ausente de la capa central.
7. La película de la reivindicación 1, en la que los copolímeros a base de etileno que tienen al menos 60 % en peso de unidades derivadas de etileno están ausentes de la capa central.
8. La película de la reivindicación 1, en la que las al menos dos capas de revestimiento consisten esencialmente en uno o más copolímeros de propileno-etileno o terpolímeros de propileno-etileno-butileno.
9. La película de la reivindicación 1, en la que la película tiene un módulo (ASTM 882) en la MD dentro de un intervalo de 689 MPa (100 kpsi) a 2413 MPa (350 kpsi); y un módulo (ASTM 882) en la TD dentro de un intervalo de 689 MPa (100 kpsi) a 3103 MPa (450 kpsi).
10. La película de la reivindicación 1, en la que la película tiene una rigidez de Gurley (ASTM D6125-97 (2007)) en la MD dentro de un intervalo de 8 mg a 24 mg; y una rigidez de Gurley (ASTM D6125-97 (2007)) en la TD dentro de un intervalo de 8 mg a 35 mg.
11. La película de la reivindicación 1, en la que la película es contraíble uniaxialmente.
12. Un artículo que comprende la película de la reivindicación 1 envuelta circunferencialmente alrededor de un envase.
13. La película de la reivindicación 1, en la que la película tiene un grosor dentro de un intervalo de 20  $\mu$ m a 500  $\mu$ m.
14. Un método para formar una película orientada biaxialmente que comprende al menos una capa central intercalada entre al menos dos capas de revestimiento, el método comprende coextrudir:
  - (i) una capa central que comprende polipropileno, y dentro de un intervalo de 20 % en peso a 50 % en peso, por peso de materiales en la capa central, de un elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina que tiene, dentro de un intervalo de 5 % en peso a 25 % en peso unidades derivadas de  $\alpha$ -olefina, por peso de copolímero en el elastómero de propileno- $\alpha$ -olefina; y
  - (ii) una primera capa de revestimiento que comprende un polímero que tiene un punto de fusión dentro de un intervalo de 125 °C a 160 °C (ASTM D3418), una dureza Shore D dentro de un intervalo de 55 a 70, y un módulo de flexión (ISO 178) de al menos 500 MPa; y
  - (iii) una segunda capa de revestimiento que comprende un polímero que tiene un punto de fusión dentro de un

## ES 2 806 265 T3

intervalo de 125 °C a 160 °C (ASTM D3418), una dureza Shore D dentro de un intervalo de 55 a 70, y un módulo de flexión (ISO 178) de al menos 500 MPa para formar al menos una película contraíble de tres capas;

- 5            estirar la película dos veces en la dirección de la máquina (MD), estando el primer estiramiento dentro de un intervalo de una relación de 2,5 a 6,5 a 80 °C a 120 °C, y estando el segundo estiramiento dentro de un intervalo de una relación de 1,2 a 1,5 a 140 °C a 180 °C; y
- 10           estirar la película una vez en la dirección transversal (TD) simultáneamente con o después del primer estiramiento y antes del segundo estiramiento,
- en el que un valor de estabilidad dimensional en la MD es menor que -10 % (15 segundos a 135 °C), y un valor de estabilidad dimensional en la TD está dentro de un intervalo de -2 % a 8 % (15 segundos a 135 °C), en el que la película se contrae al menos 15 % en la MD por encima de 130 °C.
- 15           15.    El método de la reivindicación 14, en el que la película se estira en la TD después del primer estiramiento pero antes del segundo estiramiento en una relación de 4 a 12.
16.    El método de la reivindicación 14, en el que la película tiene una contracción en la MD de al menos 18 %.
- 20           17.    El método de la reivindicación 14, en donde la película no tiene contracción en la TD o se expande a menos de 8 % a 143 °C.
18.    El método de la reivindicación 14, en el que la película se estira simultáneamente en la MD y la TD en una relación de 4 a 12, seguido de estiramiento nuevamente mediante la realización del segundo estiramiento.
- 25           19.    Un método para hacer un artículo que comprende envolver una película fabricada de acuerdo con el método de la reivindicación 14 alrededor de un envase.