

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 024**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B29C 55/02 (2006.01)
B29C 55/06 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)
B65D 23/08 (2006.01)
B65D 33/00 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)
G09F 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.06.2017 PCT/US2017/035406**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.12.2017 WO17210403**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2017 E 17733659 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2020 EP 3463874**

54 Título: **Película retráctil**

30 Prioridad:

01.06.2016 US 201662344149 P
06.12.2016 US 201662430656 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.03.2021

73 Titular/es:

TAGHLEEF INDUSTRIES INC. (100.0%)
500 Creek View Road Suite 301
Newark, DE 19711, US

72 Inventor/es:

WILKIE, ANDREW y
DENICOLA, ANTHONY

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 809 024 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

Película retráctil

Antecedentes de la invención

1. Campo de invención

- 5 Esta invención se refiere en general a películas retráctiles y más particularmente a películas retráctiles orientadas de múltiples capas que emplean un copolímero de olefina cíclica (COC) en al menos una capa de cubierta.

2. Descripción de la técnica relacionada

- 10 Las etiquetas retráctiles representan un porcentaje significativo de las aplicaciones de etiquetado. Dentro de esta categoría, las etiquetas de alta retracción son el segmento de más rápido crecimiento debido a la tendencia hacia recipientes contorneados y etiquetas de manga retráctil con gráficos de 360 °. Hay dos categorías de etiquetas retráctiles: etiquetas roll-on-shrink-on (ROSO) y etiquetas de manga. Las películas a partir de las cuales se forman las etiquetas ROSO se retraen principalmente en la dirección de la máquina (MD) y generalmente emplean películas de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) con niveles de retracción generalmente menores que el 20 %. Las etiquetas de manga se unen con solvente en un tubo y se colocan alrededor de un recipiente. Cuando se aplica calor, la etiqueta se retrae preferentemente en la dirección que se extiende circunferencialmente alrededor del recipiente. Las etiquetas de manga se retraen principalmente en la dirección transversal (TD) de la formación de película.

- 15 Las etiquetas de manga actuales de alta retracción se elaboran de películas retráctiles TD (es decir, las películas con retracción predominante en la dirección transversal de la formación de película). Estas películas pueden proporcionar una retracción del 50 % o más y generalmente están hechas de cloruro de polivinilo (PVC), tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polietilenglicol (PETG), ácido poliláctico (PLA) o poliestireno orientado (OPS).

- 20 El PVC y el PETG son películas retráctiles predominantes en Norteamérica. Estos polímeros contaminan el PET en recipientes etiquetados y se deben separar en el proceso de reciclaje. Dado que PETG y PET tienen características similares, no existe una forma elegante de segregarlos. Los recicladores y los propietarios de marcas están interesados en preservar el valor del PET reciclado empleado en la fabricación de recipientes. Una etiqueta retráctil que flota en el agua permite una fácil separación de las botellas de PET y preserva la reciclabilidad del recipiente. Sin embargo, las estructuras de etiquetas de la técnica anterior que emplean PVC, PET, PETG, PLA y OPS tienen densidades superiores a 1 g/cm³; lo que dificulta separar las etiquetas de los recipientes a los que están adheridas durante un proceso de reciclaje. En otras palabras, no son flotables. Adicionalmente, existe un empuje para evitar el empaque de PVC debido a preocupaciones ambientales.

- 25 El OPS ofrece bajo coste y alta retracción, pero la óptica y la rigidez son pobres.

Numerosas patentes y solicitudes publicadas divulgan una variedad de películas retráctiles basadas en poliolefina que emplean copolímero de olefina cíclica (COC) en al menos una capa de cubierta. (Los copolímeros de olefina cíclica son copolímeros de cadena de monómeros cíclicos tales como norborneno o tetraciclododeceno con etileno). Las patentes ejemplares y las solicitudes publicadas son:

- 35 Patente de Estados Unidos No. 7,244,507

Publicación de Estados Unidos 2015/0010740

Publicación de Estados Unidos 2013/0095338

Patente de Estados Unidos No. 8,202,941

Publicación de Estados Unidos 2011/0212338

- 40 Publicación de Estados Unidos 2014/0159277

Patente de Estados Unidos No. 8,663,810

Publicación PCT WO 2015/052246

Publicación PCT WO 2015/004316

Solicitud EP 2,355,978 (basada en WO 2010/047905)

- 45 Solicitud EP 2,355,979 (basada en WO 2010/047906)

La patente '507 divulga estructuras orientadas biaxialmente de tres a cinco capas que emplean superficies libres de silicona para proporcionar un rendimiento de deslizamiento en caliente mejorado. Las capas de núcleo emplean polímeros basados en polietileno y las capas externas pueden ser polímeros basados en polietileno o polipropileno

que incluyen COC como un componente menor de los mismos; posiblemente que se utiliza como un antibloqueo. Se emplea un terpolímero en algunas de las estructuras divulgadas, pero solo en las cubiertas.

5 La publicación '740 divulga estructuras orientadas uniaxialmente de tres a siete capas, con orientación en la dirección de la máquina para proporcionar retracción MD. Las películas divulgadas pueden incluir COC en las capas de cubierta, y la capa de núcleo incluye polímeros de poliolefina, tales como copolímeros aleatorios de polipropileno. Las películas que emplean COC en la mezcla no tenían valores de neblina deseados.

La publicación '095338 divulga preferentemente películas de múltiples capas, orientadas en dirección transversal que pueden emplear COC en las capas de cubierta o de enlace, y polímeros basados en poliolefina especificados en la capa de núcleo.

10 La patente '941 divulga películas orientadas biaxialmente que tienen una retracción indeseablemente baja; la retracción más alta divulgada es del 17 % a 120 °C. Los ejemplos divulgados son básicamente estructuras de tres capas con un núcleo que es una mezcla de polipropileno minialeatorio (0.55 % C2), resina dura y copolímero aleatorio de metaloceno y capas de cubierta que incluyen copolímero aleatorio de alto contenido de etileno.

15 La publicación '212338 divulga películas retráctiles de múltiples capas con una capa de núcleo que comprende uno o más polímeros de alfa olefina y al menos una cubierta que comprende uno o más polímeros de olefina cíclica o poliésteres amorfos o ácidos polilácticos. Las capas de núcleo generalmente comprenden homopolímeros y copolímeros de propileno y etileno y una combinación de los mismos. Las capas de núcleo incluyen elastómeros basados en propileno (tales como los polímeros Vistamaxx y Versify), copolímero catalizado con metaloceno de propileno y etileno, plastómeros basados en etileno (tales como Exact, Affinity y Tafmer) y LLDPE basado en metaloceno o combinaciones de los mismos.

20 La publicación '277 divulga películas retráctiles de múltiples capas con una capa de núcleo que comprende uno o más polímeros de alfa olefina y al menos una cubierta que comprende uno o más polímeros de olefina cíclica o poliésteres amorfos o ácidos polilácticos. Los homopolímeros y copolímeros de propileno y etileno y la combinación de los mismos se utilizan usualmente para la capa de núcleo. Las capas de núcleo pueden incluir elastómeros basados en propileno (tales como los polímeros Vistamaxx y Versify), plastómeros basados en etileno (tales como Exact, Affinity y Tafmer), y LLDPE basado en metaloceno o combinaciones. También se divulga en general el copolímero de propileno con etileno y opcionalmente buteno (copolímero o terpolímero) con un punto de fusión por debajo de 145 °C.

25 La patente '810 divulga películas retráctiles de múltiples capas con una capa de núcleo que comprende uno o más polímeros de alfa olefina y al menos una cubierta que comprende uno o más polímeros de olefina cíclica o poliésteres amorfos o ácidos polilácticos. Se divulgan homopolímeros y copolímeros de propileno y etileno y la combinación de los mismos como se utiliza habitualmente en la capa de núcleo. Las capas de núcleo pueden incluir elastómeros basados en propileno (tales como los polímeros Vistamaxx y Versify), plastómeros basados en etileno (tales como Exact, Affinity y Tafmer), y LLDPE basado en metaloceno o combinaciones. Se divulga que el copolímero de propileno con etileno y opcionalmente buteno (copolímero o terpolímero) con un punto de fusión inferior a 145 °C se puede utilizar en la capa de núcleo.

La solicitud PCT '316 divulga una película de múltiples capas para el etiquetado de recipientes. La película comprende una capa de núcleo que consiste en copolímeros de alfa - olefina especificados, se identifican más específicamente los copolímeros de etileno y acrilato de butilo o terpolímero de propileno, el acrilato de butilo está en el rango del 5 % al 30 % en peso del copolímero.

40 La publicación internacional '246 divulga una película de múltiples capas orientada en dirección de la máquina adecuada para uso en etiquetas. La estructura incluye una capa de núcleo de un terpolímero bimodal y dos capas externas que comprenden polietileno de alta densidad (HDPE).

45 Las solicitudes europeas '978 divulgan películas retráctiles de múltiples capas en las que la capa de núcleo puede incluir elastómeros basados en propileno, copolímeros catalizados con metaloceno de propileno y etileno, plastómeros de etileno, polietileno lineal de baja densidad catalizado con metaloceno y combinaciones de los mismos.

La solicitud europea '979 divulga películas de termoretracción en las que una capa de núcleo se compone de polímeros de alfa olefina especificados y combinaciones de los mismos en los porcentajes especificados. Se identifican específicamente elastómeros basados en propileno, plastómeros basados en etileno, polietilenos lineales de baja densidad catalizados por metaloceno y combinaciones de los mismos.

50 La combinación de polímeros divulgada para uso en la capa de núcleo de las películas retráctiles divulgadas en las solicitudes europeas '978 y '979 no se refieren a, y no sugieren, la combinación de polímeros empleados en la capa de núcleo de las películas de múltiples capas y etiquetas de la presente invención, como se describe con mayor detalle a continuación.

55 Las patentes y publicaciones de la técnica anterior divulgan el uso de un copolímero de olefina cíclica en una o ambas capas de cubierta en películas de múltiples capas; una serie de dichas películas tiene una alta densidad no deseada en exceso de 1. Aunque los copolímeros de olefina cíclica (COC) tienen la capacidad de retraerse significativamente

a temperaturas iguales o inferiores a 100 °C, las propiedades de las capas de núcleo de dichas estructuras de la técnica anterior tienen limitada la cantidad de retracción obtenible en películas de múltiples capas que incluyen COC en una o ambas capas de cubierta. Es deseable alta retracción en exceso del 20 %; más preferentemente en exceso del 35 % y aún más preferentemente en exceso del 50 % en las estructuras de película empleadas para formar etiquetas retráctiles. Estos niveles de retracción en un rango de temperatura de retracción deseado de 85 - 100 °C junto con propiedades ópticas aceptables (neblina por debajo del 5 %) y densidad por debajo de 1.0 gramos/cc han sido difíciles de obtener en las estructuras de la técnica anterior. Más aún, las capas de núcleo en las estructuras de la técnica anterior tienen diferentes rangos de temperatura de estiramiento que las capas de cubierta; proporcionando solo una ventana limitada en la que los rangos se superponen para lograr el estiramiento. Proporcionar la claridad deseada junto con los valores de retracción deseados hace que dichas películas sean útiles en la formación de etiquetas transparentes y retraíbles; particularmente etiquetas de manga.

Las películas de múltiples capas de la presente invención superan una serie de deficiencias de la técnica anterior, estructuras de película retraíble; haciendo que las películas de esta invención sean altamente deseables para uso en la formación de estructuras de etiquetas transparentes y opacas. Las películas de esta invención exhiben un equilibrio muy atractivo de propiedades y procesabilidad.

Todas las referencias citadas o divulgadas en este documento se incorporan aquí por referencia en su totalidad.

Breve resumen de la invención

Una película retráctil de múltiples capas orientada de esta invención incluye una capa de núcleo y al menos una capa de cubierta, dicha capa de núcleo tiene un grosor mayor que el grosor de al menos una capa de cubierta. Al menos una capa de cubierta comprende al menos un copolímero de olefina cíclica como el componente predominante de la misma, y la capa de núcleo comprende una mezcla de una poliolefina y un copolímero de buteno-1 con etileno, el buteno-1 constituye más del 75 % en peso del copolímero de buteno-1. La película tiene una retracción de al menos 20 % en al menos una de las direcciones de formación transversales y de máquina cuando la película se calienta a una temperatura de entre 80 y 100 °C.

En las realizaciones más preferidas, la película tiene una densidad de menos de 1 g/cm³. Cuando se utiliza como una etiqueta en botellas o recipientes de plástico, una densidad de menos de 1 g/cm³ permite su fácil separación de las botellas o recipientes de mayor densidad para mejorar su reciclabilidad. Sin embargo, cuando la reciclabilidad no es una consideración importante, una película que tiene una densidad más alta está dentro del alcance de esta invención.

En las realizaciones preferidas, la película se orienta en al menos una dirección, lo más preferentemente con la mayor orientación en la dirección transversal de la formación.

En las realizaciones más preferidas de esta invención, la película se orienta uniaxialmente. Si se incluye un agente de vaciado en la estructura para proporcionar opacidad, puede ser más deseable orientar biaxialmente la película para ayudar a crear huecos y reducir la densidad de la película.

En una realización, la película de múltiples capas orientada es una película transparente que tiene una neblina de menos del 5 % y una densidad de menos de 1 g/cm³.

En otra realización, la película de múltiples capas orientada es una película opaca; proporcionada por la inclusión de un agente de vaciado y/o un agente de opacidad no vaciado en una o más de las capas. Las películas opacas proporcionadas por la inclusión de un agente opacificante a menudo tendrán una densidad mayor de 1 g/m³.

En realizaciones preferidas de las películas retráctiles de múltiples capas, orientadas, el polímero de olefina combinado con el copolímero polibuteno-1 no es un copolímero de polibuteno-1.

En la realización más preferida de la película retráctil de múltiples capas, orientada la poliolefina combinada con el copolímero de polibuteno-1 es un polímero basado en propileno.

En realizaciones preferidas de la película retráctil de múltiples capas orientada de esta invención, la poliolefina es un terpolímero; más preferentemente un terpolímero de propileno - etileno - 1 - buteno con propileno que constituye el componente principal en peso del terpolímero.

De acuerdo con realizaciones preferidas de esta invención, la película retráctil de múltiples capas orientada incluye tres o más capas; que incluyen una capa de núcleo y una capa de cubierta sobre cada lado de dicha capa de núcleo. Las capas de cubierta pueden ser esencialmente idénticas o diferentes en grosor y composición. Se prefieren realizaciones con composiciones y grosores similares o esencialmente idénticos para evitar el rizado no deseado de la película.

En una realización preferida de esta invención, la película retráctil de múltiples capas orientada tiene retracción en una dirección de formación, más preferentemente la dirección transversal de formación, de al menos 30 %, y más preferentemente al menos 50 % cuando se calienta en el rango de temperatura de 90 - 100 °C. Aún más

preferentemente, al menos un 50 % de retracción en al menos una dirección, preferentemente la dirección transversal de formación, se logra en el rango de temperatura de 93 - 97 °C.

5 En otra realización de esta invención, la película retráctil de múltiples capas orientada incluye una resina dura, también conocida como resina de hidrocarburo, en la capa de núcleo; más preferentemente una resina dura basada en dicitlopentadieno. Aunque la inclusión de una resina dura en el núcleo no afecta materialmente las propiedades de retracción de la película, deseablemente aumenta el módulo de película y la resistencia a la tracción tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal de la formación de película.

10 En otras realizaciones de la invención, la capa de núcleo preferentemente emplea terpolímero de propileno y copolímero de buteno - 1, y, adicionalmente, puede incluir la recuperación de la película retráctil, copolímeros elastoméricos de propileno (con de etileno) y elastómeros de copolímero tribloque de estireno (S-E/B-S), solos o en combinación. (S-E/B-S son copolímeros tribloque de estireno - bloque - butadieno - bloque - estireno con su bloque de butadieno hidrogenado selectivamente). La incorporación de estos componentes adicionales en el núcleo de la película proporciona varias mejoras beneficiosas. En particular, la inclusión de los copolímeros elastoméricos mejora la resistencia del Eje Z, que es altamente deseable en las etiquetas formadas a partir de dichas películas. La
15 "Resistencia del Eje Z" es la medida de la fuerza interlaminar de una muestra de película.

En una realización preferida de la película empleada para aplicaciones de etiquetas la capa de núcleo incluye terpolímero de propileno en el rango de 10 - 80 % en peso y más preferentemente en el rango de 30 - 75 % en peso; copolímero de buteno - 1 en el rango de 20 - 50 % en peso y más preferentemente en el rango de 25 - 40 % en peso y un copolímero elastomérico en el rango de 5 - 40 % en peso y más preferentemente en el rango de 15 - 35 % en peso. Esta mezcla de polímeros proporciona una construcción de película altamente deseable para uso en aplicaciones de etiquetas.

En realizaciones preferidas, cuando se emplea la recuperación en la capa de núcleo la recuperación incluye un terpolímero de propileno, copolímero de 1 - buteno y COC; aún más preferentemente, la recuperación es de la misma estructura de la película que se está formando e incluye los componentes en las capas de cubierta y de núcleo que son iguales como la película que se forma con la recuperación en la misma. Esto proporciona un uso efectivo de la recuperación.

En realizaciones preferidas de esta invención, el copolímero de olefina cíclica en al menos una capa de cubierta incluye un copolímero de etileno y norborneno.

30 En una realización preferida al menos una capa de cubierta incluye una, o una mezcla de varios, copolímeros de olefina cíclica seleccionados para proporcionar una temperatura de transición vítrea T_g que proporciona una ventana de procesamiento de orientación amplia que asegura un alto nivel de continuidad de línea en el proceso de estiramiento. Los copolímeros de olefina cíclica preferidos o mezclas de copolímeros de olefina cíclica proporcionan una T_g en un rango de 60 a 80 °C, más preferentemente entre 65 y 75 °C. A modo de ejemplo, se han encontrado adecuadas para este propósito las mezclas de copolímeros de olefina cíclica basados en un primer copolímero de
35 olefina cíclica que proporciona una T_g en un rango de 50 a 70 °C y un segundo copolímero de olefina cíclica que proporciona una T_g en un rango de 70 a 90 °C.

De acuerdo con esta invención, el grosor total de las películas orientadas empleadas para formar etiquetas de botella puede variar desde aproximadamente 12 micrómetros (12×10^{-6} m) hasta aproximadamente 75 micrómetros.

40 En las realizaciones más preferidas de esta invención, la película es una película de múltiples capas que incluye una capa de núcleo y capas de cubierta opuestas.

Para proporcionar la retracción deseada, preferentemente, el grosor de la cubierta mínimo sobre una o ambas superficies es mayor que el 9 % del grosor total de la película; más preferentemente mayor que el 10 % del grosor total de la película; incluso más preferentemente mayor que el 12 % del grosor total de la película y aún más preferentemente mayor que el 13 % del grosor total de la película. El grosor de una o ambas cubiertas está dictado por la retracción y dureza, o rigidez, deseadas de la película. Las cubiertas más gruesas generalmente aumentan la retracción y también reducen el alargamiento de baja carga a temperatura ambiente y a 125 °F (51.7 °C). Sin embargo, las cubiertas más gruesas tienden a aumentar la densidad de la película. Por lo tanto, cuando se desean densidades bajas, por ejemplo, una densidad inferior a 1 g/cm³, se debe controlar el grosor de máximo, pero todavía se puede mantener por encima de la mínima preferida.

50 En una realización representativa de esta invención, la película retráctil de múltiples capas orientada de esta invención, que incluye al menos tres capas, una capa de núcleo tiene un grosor de al menos 20 micrómetros (más preferentemente en el rango de 30 - 35 micrómetros) y cada una de las capas de cubierta opuestas tienen un grosor que preferentemente es mayor que 5 micrómetros, y más preferentemente mayor que 6 micrómetros.

Preferentemente, las películas de esta invención tienen retracción direccional a 95 °C tan alta como 65 %. En una realización más preferida, las películas tienen una densidad menor que 1.0 g/cm³. Las más preferidas son las películas que son esencialmente libres de agentes opacificantes y que tienen una neblina de menos del 5 %, preferentemente con claridad mayor que 60 % en combinación con una densidad menor que 1.0 g/cm³. Adicionalmente, las películas

de esta invención proporcionan alta rigidez, baja retracción natural y alargamiento mínimo bajo carga baja, lo que mejora la capacidad de impresión de la película; una característica deseada cuando la película se utiliza en etiquetas impresas o aplicaciones impresas similares.

5 Esta invención también incluye etiquetas de recipientes elaboradas de películas retráctiles de múltiples capas orientadas de esta invención.

Más preferentemente una etiqueta del recipiente de esta invención está en la forma de una manga que tiene una dimensión circunferencial configurada para rodear una periferia de un recipiente y una dirección transversal sustancialmente normal a dicha dirección circunferencial, dicha dimensión circunferencial es la dimensión con la mayor retracción cuando dicha etiqueta se calienta a la temperatura deseada; preferentemente no mayor de 100 °C para efectuar la retracción. El COC en las capas de cubierta, que es amorfo, permite la unión con solvente efectivo, lo cual es altamente deseable en las etiquetas de mangas. En la realización preferida, la etiqueta se forma a partir de una película en la que la TD de la formación de película es la dirección de mayor retracción, y esta dirección transversal de formación constituye la dirección circunferencial de la etiqueta que rodea el recipiente.

15 Más preferentemente, se forma la dimensión circunferencial de la etiqueta del recipiente que es la dimensión transversal de la formación de la película de múltiples capas orientada de la etiqueta.

Más preferentemente las películas de esta invención tienen alta rigidez, poco alargamiento bajo carga baja, retracción natural baja, junto con retracción direccional a 95 °C tan alta como 65 %. Proporcionar una retracción natural baja y un alargamiento mínimo bajo una carga baja minimiza la distorsión de la película al exponerse a las tensiones y temperaturas normalmente asociadas con el proceso de impresión. La baja distorsión conduce a una mejor calidad de impresión; una propiedad muy deseada en aplicaciones en las que la película se va a imprimir con marcas de identificación.

25 En una realización más preferida, las etiquetas hechas a partir de películas de esta invención tienen una densidad inferior a 1.0 g/cm³. Las más preferidas son las etiquetas que están esencialmente libres de agentes opacificantes, que tienen una neblina de menos del 5 %, preferentemente con una claridad mayor del 60 % y que tienen una densidad de menos de 1.0 g/cm³ para facilitar la separación fácil de los recipientes de PET durante reciclaje después del uso.

Definiciones

A menos que se especifique lo contrario los siguientes términos tendrán los significados especificados:

“Polímero de olefina” significa un homopolímero, copolímero o terpolímero en el que todas las unidades de monómero en dichos polímeros son olefinas.

30 “Polímero de propileno” significa un homopolímero de propileno, o un copolímero o un terpolímero en el que el componente de monómero predominante, en peso, es propileno.

“Terpolímero de propileno” significa un terpolímero de propileno, etileno, buteno en el que el propileno es la unidad de monómero predominante en peso.

35 El “homopolímero de polipropileno” incluye, además de un homopolímero, un copolímero de polipropileno - etileno en el que el porcentaje de etileno es tan pequeño que no afecta negativamente a la cristalinidad u otras propiedades del homopolímero de propileno. Estos copolímeros se denominan copolímeros “minialeatorios” y tienen un porcentaje de etileno, en peso del copolímero, de 1 % o menos.

El “porcentaje de retracción” al referirse a la retracción de una película o una etiqueta formada a partir de dicha película se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

40
$$\frac{(\text{Dimensión antes de retracción} - \text{Dimensión después de retracción})}{\text{Dimensión antes de retracción}} \times 100$$

Dimensión antes de retracción

La “neblina” se reporta como un porcentaje y se determina de acuerdo con el método de prueba ASTM D1003.

La “claridad” se reporta como un porcentaje y se determina de acuerdo con el método de prueba ASTM D1746.

45 La “densidad” de la película o etiqueta formada de la misma se determina mediante el procedimiento de desplazamiento del método de prueba ASTM D792.

La “rigidez a la flexión” mide la rigidez o la resistencia al doblado de las películas de plástico utilizando un Modelo de Prueba Q MTS/Sintech QT - 5 o un instrumento similar, una celda de carga de 2 N (200 g), un estribo de forma triangular unido a la celda de carga y un accesorio de soporte de película con un canal de 1 pulgada de ancho que sostiene la película en forma de arco. La longitud de la muestra de película es de 4 pulgadas con un ancho entre 1 y 50 4 pulgadas. La velocidad de la cruceta es de 12 pulgadas/min con fuerza de compresión máxima requerida para doblar

la muestra de película en el centro del arco que se está midiendo. Los resultados se informan cómo gramos por pulgada de ancho. (gramos pico dividido por el ancho de la muestra en pulgadas).

El "brillo" de la película o etiqueta formada a partir de la misma se determina de acuerdo con el método de prueba ASTM 2457. El brillo interno se refiere al brillo de la superficie interior del rodillo de molino producido y brillo externo se refiere al brillo de la superficie exterior del rodillo de molino producido.

"MD" y "TD" se refieren a la dirección de la máquina y la dirección transversal en el proceso de fabricación, respectivamente.

La "rigidez MD Gurley" de la película o etiqueta formada de la misma se determinó de acuerdo con el método de prueba ASTM D6125.

La "resistencia a la rotura por tracción" de la película o etiqueta formada de la misma se determina de acuerdo con el método de prueba ASTM D882.

El "módulo de tracción" de la película o etiqueta formada de la misma se determina de acuerdo con ASTM D882.

El "alargamiento de baja carga" (LLE) de la película o etiqueta formada a partir de la misma informa las propiedades de baja carga de la película; identificando el porcentaje de alargamiento en cargas específicas. Las muestras de prueba en forma de tiras de 25.4 mm (1 pulgada) de ancho y 127 mm (5 pulgadas) de largo se cortan de la muestra y se colocan en las empuñadoras de un Bastidor de Carga Instron equipado con una celda de carga de tensión de 2.27 kg (5 libras) y empuñaduras de muestra de 50.8 mm (2 pulgadas) de ancho. La velocidad de la mordaza se establece en 50.8 mm/min (2.0 pulg. /min.) y el alargamiento se determina en cada incremento de 0.11 kgf (0.25 libras de fuerza) aplicado a la muestra de película en tensión para todo el rango de 0.11 a 0.91 kgf (0.25 a 2.0 libras de fuerza). La prueba se puede realizar a temperatura ambiente o elevada.

La "tensión de retracción TD" de la película o etiqueta formada de la misma se determina de acuerdo con el método de prueba ASTM D2838.

La "retracción MD y TD" se determina en aceite caliente en función de la temperatura de acuerdo con el método de prueba ASTM D1204.

La "retracción natural" de la película es el % de retracción sin restricciones de una muestra de película a una temperatura prescrita después de un período de tiempo definido. Como se describe en los siguientes ejemplos, las hojas manuales de muestra, normalmente de 21.6 cm (8.5 pulgadas) por 27.9 cm (11 pulgadas) se cortan del rollo en la dirección TD. La muestra se coloca sin restricciones en un horno de aire caliente a la temperatura prescrita (normalmente 40 °C y/o 50 °C) durante 24 horas. Las dimensiones de las muestras en la dirección MD y TD se miden antes y después de la exposición al calor y el porcentaje de retracción se calcula a partir del cambio en las dimensiones medidas.

El "Coeficiente de Fricción (COF) a Temperatura Ambiente (RT)" de la película o etiqueta formada a partir de la misma se determina de acuerdo con el método de prueba ASTM D1894.

"Rendimiento" es la cobertura en pulgadas cuadradas/libra (pulg.²/lb) y se determina de acuerdo con el método de prueba ASTM D4321.

La "tensión de dinas/humectación" se determina de acuerdo con el método de prueba ASTM 2578.

La "Resistencia del Eje Z" es la medida de la resistencia interlaminar de una muestra de película, y cubre la medición de las fuerzas ejercidas cuando una muestra se separa en la dirección Z (es decir, a través de la sección transversal). Se aplica cinta Scotch 610 (1 pulgada de ancho y 8 pulgadas de largo) a ambos lados de la muestra de película con una presión moderada para garantizar que la cinta se haya adherido a la muestra en ambos lados. Las dos cintas se separan inicialmente manualmente para iniciar la falla interlaminar. Una vez que se ha iniciado la falla del eje z, las dos pestañas de la muestra se colocan en un medidor de tracción MTS QTest/1L o un instrumento similar (celda 25 N) y se separan a una velocidad de cruceta de 35 pulgadas/minuto. El pico y la fuerza de pelado se registran y se informan cómo gramos por pulgada de ancho. Si la muestra no se inicia o falla por separación interlaminar, se informa que "no se pudo deslaminar".

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a películas retráctiles orientadas de múltiples capas con una capa de núcleo y al menos una capa de cubierta. La capa de núcleo comprende una mezcla de un polímero de olefina y al menos un copolímero de buteno - 1. Preferentemente, el polímero de olefina es un polímero de propileno y aún más preferentemente un terpolímero de propileno que incluye predominantemente propileno con porcentajes en peso menores de unidades de monómero de etileno y buteno. Preferentemente, el copolímero de polibuteno - 1 es un copolímero con etileno y el monómero de buteno - 1 constituye más del 75 % en peso del copolímero. Al menos una capa de cubierta incluye al menos un copolímero de olefina cíclica (COC). Estas películas son útiles para la fabricación

de etiquetas, en particular etiquetas de manga unidas con solvente, con retracción para ajustarse a la forma del recipiente cuando se calienta a temperaturas compatibles con aquellas encontradas en un túnel de vapor.

En las realizaciones más preferidas, cuando se emplean las películas en la formación de etiquetas para su fijación a recipientes y botellas, es deseable formar las películas con una densidad menor que 1 g/cm^3 ; más preferentemente significativamente por debajo de 1.0 g/cm^3 , por ejemplo, menor que 0.96 y más preferentemente menor que 0.94 . Esto permite que las etiquetas se separen fácilmente de los recipientes o botellas para mejorar la reciclabilidad. Sin embargo, en aplicaciones en las que la separación para un artículo más pesado no es deseable o requerida, las películas de esta invención pueden tener una densidad mayor de 1 g/cm^3 . También, cuando se forman películas opacas con la adición de un agente opacificante, como TiO_2 , a diferencia de un agente de vaciado, puede ser difícil lograr una densidad de menos de 1 g/cm^3 .

Las películas de las cuales se forman las etiquetas de esta invención también se pueden utilizar como películas de empaque de alta retracción, así como para otras aplicaciones.

Las combinaciones de terpolímero de propileno (con etileno y buteno) con copolímeros de buteno - 1 (con etileno), con la adición opcional de resina dura, cuando se utilizan en la estructura de núcleo de una película de múltiples capas con cubiertas que comprende uno o más copolímeros de olefina cíclica exhiben un equilibrio muy atractivo de propiedades y procesabilidad. También se puede obtener un equilibrio muy atractivo de propiedades y procesabilidad mediante la inclusión opcional en la capa de núcleo de recuperación de película retráctil del proceso de formación de película, copolímeros elastoméricos de propileno (con etileno) y elastómeros de copolímero tribloque de estireno (S-E/B-S), solos o en combinación. La inclusión de copolímeros elastoméricos en la película mejora la resistencia en la dirección Z de la película, lo cual es muy deseable cuando la película se utiliza en aplicaciones de etiquetas retráctiles y también para otras aplicaciones.

De acuerdo con las realizaciones preferidas de esta invención, las películas y etiquetas hechas de estas películas tienen una alta rigidez, alargamiento mínimo en condiciones de baja carga, retracción natural baja, junto con retracción direccional en exceso de 50% en el rango de temperatura de $93 - 97^\circ\text{C}$; más preferentemente en el rango de $94 - 96^\circ\text{C}$, y una densidad menor que 1.0 g/cm^3 para facilitar la separación de las etiquetas formadas de los recipientes de PET durante el reciclaje después del uso. Proporcionar películas de esta invención con retracción natural baja y alargamiento mínimo bajo carga baja minimiza la distorsión de la película, cuando se expone a las tensiones y temperaturas normalmente asociadas con el proceso de impresión. La baja distorsión conduce a una mejor calidad de impresión. Para facilitar la discusión, solo se pueden describir/identificar las propiedades de la película; se entiende que las etiquetas formadas a partir de dicha película, antes de la retracción, tendrán esencialmente las mismas propiedades que la película de la cual se forman.

De acuerdo con esta invención, la película tiene retracción en exceso de 20% ; más preferentemente superior al 35% y aún más preferentemente superior al 50% a temperaturas en el rango de $85 - 100^\circ\text{C}$. La retracción direccional que excede el 50% en la dirección transversal de la formación se consigue deseablemente a una temperatura no superior a 100°C y aún más preferentemente a una temperatura no superior a 95°C . Un rango de temperatura de operación más deseable para efectuar una retracción en exceso del 50% es $93 - 97^\circ\text{C}$. La alta retracción superior al 50% es muy deseable para etiquetas de retracción destinadas a asegurarse alrededor de recipientes perfilados que tienen una variación sustancial en el grosor a lo largo de la longitud de los mismos.

Una película representativa dentro del alcance de las realizaciones más preferidas de esta invención tiene una densidad de $0.91 - 0.95 \text{ g/cm}^3$. Tiene cubiertas de alto contenido de COC que facilitan la retracción, permiten la unión con solvente y proporcionan el brillo y la rigidez deseados. Tiene un núcleo que incluye una combinación de terpolímero de propileno y copolímero de polibuteno - 1, con o sin resina dura, lo que mejora la retracción sin restarle claridad a la película en películas transparentes. Aunque la inclusión de resina dura no tiene un efecto medible sobre las propiedades de retracción de la película, deseablemente aumenta el módulo de película y la resistencia a la tracción tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal de la formación de película. Al menos un lado está tratado oxidativamente, por ejemplo, tratado en corona para impresión. El grosor total es de aproximadamente $50 \mu\text{m}$, pero eso puede variar dentro de un rango típico para películas de etiquetas de botellas (por ejemplo, $12 \mu\text{m}$ a $75 \mu\text{m}$; más preferentemente de $20 - 60 \mu\text{m}$ e incluso más preferentemente de $30 - 50 \mu\text{m}$).

En películas que tienen un grosor total de $50 \mu\text{m}$, se han empleado grosores de cubierta dentro del rango de más de $4.6 \mu\text{m}$ a $8.5 \mu\text{m}$; más preferentemente mayor de $5 \mu\text{m}$ y aún más preferentemente mayor de $6 \mu\text{m}$. También se puede emplear un grosor de cubierta superior a $8.5 \mu\text{m}$, sin embargo, según los hallazgos actuales, esto simplemente aumenta la densidad de la película sin beneficios adicionales perceptibles. Proporcionar grosores de cubierta fuera de este rango puede tener un efecto adverso sobre las propiedades de retracción de las películas, así como las etiquetas formadas a partir de dichas películas. De acuerdo con los aspectos más amplios de esta invención, se pueden variar los grosores de la cubierta; dicho grosor no constituye una limitación en los aspectos más amplios de esta invención. Las personas con conocimientos comunes en la técnica pueden determinar el equilibrio deseado del grosor de la película, el grosor del núcleo y el grosor de la cubierta para lograr el equilibrio deseado de las propiedades de las películas retráctiles de esta invención.

Las estructuras de película representativas de tres capas de acuerdo con esta invención se identifican a continuación. De acuerdo con aspectos más amplios de esta invención, las películas pueden incluir más de tres capas, por ejemplo, cinco o siete capas. En las aplicaciones más preferidas, las películas tienen deseablemente una densidad de menos de 1.0 g/cm³.

5 Ejemplo 1

Se trata de una estructura de tres capas que tiene un grosor de 50 µm; la capa de núcleo es de 33 µm y cada una de las capas de cubierta opuestas es de 8.5 µm. La formulación empleada en esta película se muestra esquemáticamente a continuación.

Capa de cubierta imprimible tratada con corona

Capa de cubierta externa 8.5 µm	20 - 100 % de Topas COC 8007F - 600 (o Topas 8007F - 04) 0 - 80 % de Topas COC 9506F - 500
Núcleo 33 µm (opcional)	50 - 80 % de LYB Adsyl 6C30F o terpolímero 7410XCP 20 - 40 % de copolímero de Polibuteno-1- LYB Koattro DP8310M (o Toppyl DP8220M) 0 - 10 % de Concentrado de Resina Dura Schulman CPS606 o equivalente
Capa de cubierta Interna 8.5 µm	20 - 100 % de Topas COC 8007F - 600 (o Topas 8007F - 04) 0 - 80 % de Topas COC 9506F - 500

10

Polímeros tratados Opcionalmente con Corona

Mezclas de COC: Topas 8007F - 04 es un copolímero de olefina cíclica (COC). Topas 8007F - 600 y 9506F - 500 son copolímeros de olefina cíclica (COC) que incorporan un componente menor de PE lineal de baja densidad. Los copolímeros de olefina cíclica identificados son copolímeros de etileno y norborneno polimerizados con un catalizador de metalloceno. El COC proporciona rigidez y promueve la unión con solventes, además de contribuir al rendimiento de retracción de la película. Los grados 8007F de Topas tienen una densidad de 1.02 g/cm³, una Tg de 78 °C y un índice de fluidez (230 °C, 2.16 kg) de 11 dg/min. Los grados 9506F de Topas tienen una densidad de 1.02 g/cm³, una Tg de 65 °C y un índice de fluidez (230 °C, 2.16 kg) de 5.4 dg/min. Otros COC se consideran posiblemente utilizables en esta invención, por ejemplo, APEL8008T de Mitsui Chemical. Los expertos en la técnica pueden determinar fácilmente, sin una cantidad excesiva de experimentación, los COC utilizables en esta invención.

El terpolímero de propileno - LyondellBasell Adsyl 6C30F y Adsyl 7410XCP son terpolímeros de propileno, etileno y buteno aleatorios catalizados por Ziegler - Natta; el propileno es el componente predominante, en peso. Adsyl 6C30F tiene un índice de fluidez (230 °C, 2.16 kg) de 5.5 dg/min, un SIT de 98 °C y un punto de fusión máximo DSC de 126 °C. Adsyl 7410XCP tiene un índice de fluidez (230 °C, 2.16 kg) de 5.5 dg/min, un SIT de 75 °C y un punto de fusión pico de DSC de 125 °C. En la realización preferida, el terpolímero es un componente primario del núcleo y proporciona una alta claridad. Más aún, es un factor que contribuye al alto rendimiento de retracción dentro del requisito de rango de temperatura más deseado de las aplicaciones de etiquetas termoretraíbles (90 - 100 °C). Este es normalmente el rango de temperatura en los túneles de vapor empleados para retraer las etiquetas en un recipiente.

Copolímero de polibuteno: LyondellBasell Koattro DP8310M y Toppyl DP8220M son copolímeros de polibuteno - 1 con etileno. Koattro DP8310M tiene un índice de fluidez (190 °C, 2.16 kg) de 3.5 dg/min, un punto de fusión de 94 °C y una densidad de 0.897 g/cm³, y se caracteriza por tener un alto contenido de etileno. Toppyl DP8220M tiene un índice de fluidez (190 °C, 2.16 kg) de 2.5 dg/min, un punto de fusión de 97 °C y una densidad de 0.901 g/cm³ y se caracteriza por tener un contenido medio de etileno. En las realizaciones preferidas de esta invención, el polibuteno - 1 es un componente primario del copolímero; constituye más del 75 % en peso del copolímero, y es un factor importante que contribuye a obtener un alto rendimiento de retracción dentro del requisito de rango de temperatura de calor preferido de las aplicaciones de etiquetas de retracción por calor (90 - 100 °C).

Resina dura: Schulman CPS606 es un concentrado al 60 % de resina dura a base de dicitlopentadieno Oppera™ 100 en un vehículo de polipropileno. El concentrado es proporcionado por A. Schulman, ubicado en Akron, Ohio, y la resina dura Oppera™ 100 es suministrada por ExxonMobil Chemical, con sede en Spring, Texas. El componente de resina dura tiene un punto de reblandecimiento de 138 °C. La inclusión de una resina dura mejora la procesabilidad, la resistencia a la tracción y el módulo, y tiene un efecto menor en el aumento del rendimiento de retracción. De acuerdo con los aspectos más amplios de esta invención, la inclusión de una resina dura en el núcleo no se considera esencial.

Las cubiertas son gruesas; preferentemente en el rango de 4.5 a 8.5 micrómetros; preferentemente más de 5.0 micrómetros y más preferentemente más de 6 micrómetros para evitar una pérdida en el rendimiento de retracción en películas que tienen un grosor total de aproximadamente 50 micrómetros. Al orientar uniaxialmente la película en la TD, la relación de extracción en la MD (orientación MD o "MDO"), si la hay, es inferior a 1.3x y la extracción TD ("TDO") se lleva a cabo dentro del rango de aproximadamente 5.5x a alrededor de 8.6x.

De acuerdo con esta invención, las películas fabricadas con una relación de extracción de menos de 1.3x en una de las MD o TD y una extracción mayor en la dirección opuesta se consideran orientadas uniaxialmente en dicha dirección opuesta. Se considera que las películas que tienen una extracción mayor que 1.3x tanto en MD como en TD están orientadas biaxialmente de acuerdo con esta invención.

5 Ejemplo 2

En esta película, que se realizó en una línea piloto, la capa de núcleo incluía 20 % de copolímero de polibuteno - 1 (DP8310M) mezclado con 9 % de resina dura (CPS 606) y 71 % de terpolímero de propileno (Adsyl 6C30F). Tanto las cubiertas internas como las externas eran de composición idéntica; incluyendo una mezcla 50 - 50 de dos COC diferentes (COC 8007F - 400 y COC 9506F - 04) con diferentes temperaturas de transición vítrea (78 °C y 65 °C, respectivamente) con el fin de reducir el punto de reblandecimiento de la cubierta para proporcionar una mejor superposición del comportamiento de estiramiento con el núcleo en el horno. Se investigaron cinco muestras en este ejemplo; hecho con una relación de extracción TD de 7.4x a temperaturas TDO de 112, 110, 108, 106 y 104 °C, respectivamente. La formulación de las cinco muestras fue idéntica; como se muestra gráficamente a continuación:

Rollo del molino interior: sin tratamiento oxidativo

8.5 µm	50 % de Topas COC 8007F - 400 +50 % de Topas COC 9506F - 04 Capa interior
30 - 33 µm	71 % de Adsyl 6C30F + 9 % de CPS 606 + 20 % de DP8310M
8.5 µm	50 % de Topas COC 8007F - 400 +50 % de Topas COC 9506F - 04 Capa de impresión

15

Rollo de molino externo: Tratamiento Corona

Los resultados de la prueba de la película en función de la temperatura de TDO se dan de la siguiente manera:

Cubierta de núcleo	71 % de Adsyl 6C30F + 9 % de CPS 606 + 20 % de DP8310M 50 % de Topas COC 8007F - 400 +50 % de Topas COC 9506F - 04									
EJEMPLO 2	MUESTRA 1		MUESTRA 2		MUESTRA 3		MUESTRA 4		MUESTRA 5	
Temp de TDO (°C)	112		110		108		106		104	
Calibre de grosor (Micrómetros)	195 (49.53)		189 (48.01)		188 (47.75)		194 (49.28)		204 (51.82)	
Rendimiento (pulg. ² /lb.)	15.665		16.331		16.161		15.844		14.943	
Densidad (g/cm ³)	0.913		0.919		0.925		0.919		0.914	
% de Nebolina	5.7		5.0		3.2		2.0		2.1	
% de Claridad	49		50		60		71		68	
Brillo Interno 45 °	78		79		83		92		91	
Brillo Externo 45 °	74		79		83		91		91	
Tratamiento Dinas/cm (I/O)	31/47		30/53		31/55		31/54		31/56	
% de Retracción	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
24 h. @ 40 °C	0.0	1.0	0.0	1.0	0.0	1.5	0.0	1.3	0.3	1.5
% de Retracción 10 s en aceite	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
80 °C	1.0	18	1.0	19	1.0	18	1.0	23	1.0	20
85 °C	1.0	23	1.0	26	1.0	24	0.0	30	1.0	26
90 °C	0.0	30	0.0	32	2.0	30	0.0	37	1.0	33
95 °C	- 1.0	36	- 1.0	40	0.0	35	0.0	43	1.0	39
100 °C	- 2.0	44	- 2.0	47	0.0	42	- 1.0	51	2.0	46
105 °C	- 3.0	52	- 2.0	55	0.0	50	- 1.0	57	2.0	52
110 °C	- 3.5	59	- 2.0	62	0.0	57	- 1.0	62	3.0	68
Propiedades de tracción	MD	TD			MD	TD	MD	TD	MD	TD
Resistencia (Kpsi)	3.9	25.4			4.1	24.7	4.1	22.5	4.3	30.5
% de Alargamiento	245	74			288	58	275	57	263	65
Módulo (Kpsi)	163	279			168	295	151	256	169	289

Las pruebas adicionales (alargamiento de baja carga a temperatura ambiente y 125 °F) realizadas con las muestras de películas se muestran a continuación:

20

Cubierta de núcleo	71 % de Adsyl 6C30F + 9 % de CPS 606 + 20 % de DP8310M 50 % de Topas COC 8007F - 400 +50 % de Topas COC 9506F - 04				
EJEMPLO 2	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3	MUESTRA 4	MUESTRA 5
Temp de TDO (°C)	112	110	108	106	104
Calibre de grosor (Micrómetros)	195 (49.53)	189 (48.01)	188 (47.75)	194 (49.28)	204 (51.82)
% de MD - LLE - RT					
0.25 lbs.	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04
0.50	0.12	0.11	0.11	0.12	0.09
0.75	0.18	0.18	0.18	0.19	0.15
1.00	0.26	0.26	0.25	0.26	0.21
1.25	0.34	0.34	0.33	0.34	0.27
1.50	0.42	0.41	0.39	0.42	0.34
1.75	0.50	0.49	0.47	0.50	0.41
2.00	0.59	0.59	0.55	0.60	0.49
% de MD - LLE - 125 °F					
0.25 lbs.	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06
0.50	0.19	0.18	0.17	0.17	0.15
0.75	0.30	0.29	0.27	0.28	0.24
1.00	0.42	0.41	0.39	0.40	0.33
1.25	0.56	0.53	0.50	0.52	0.44
1.50	0.70	0.66	0.62	0.65	0.54
1.75	0.85	0.79	0.75	0.77	0.66
2.00	1.03	0.95	0.90	0.94	0.79

Observaciones

- 5 Temperatura de TDO: la continuidad de la operación se logró en un rango de temperatura de 112 °C hasta 104 °C. Esta gran ventana de procesamiento, por ejemplo, hasta al menos 104 °C con excelente continuidad de operación, fue el resultado de mezclar la resina Topas COC 8007 (Tg 78 °C) con Topas COC 9506 (Tg 65 °C) en una relación 50/50 en peso en la capa de cubierta, en combinación con una capa de núcleo que incluye un terpolímero (Adsyl 6C30F) y 20 % de polibuteno - 1 (DP8310M). No se requirió la inclusión de resina dura para mantener una buena continuidad hasta 104 °C.
- 10 Óptica: la reducción en la temperatura de TDO tuvo un efecto positivo significativo sobre la óptica, particularmente la neblina, como se muestra en los gráficos a continuación. Con esta formulación se puede obtener un vidrio transparente con 2 % de neblina, así como un buen brillo (~ 90 unidades) y una excelente claridad (~ 70 %).
- Densidad: la densidad relativamente baja de 0.91 a 0.92 g/cm³ alcanza el requisito de flotabilidad en aplicaciones preferidas y da como resultado un rendimiento excelente (a ~ 195 de calibre (49.5 micrómetros)) de ~ 22.1 m²/ kg (15.800 pulg.²/ lb).
- 15 Tratamiento: se aplicó tratamiento corona a un lado de la estructura, que produjo 50 - 57 dinas/cm muy fuertes.
- Retracción natural: medida después de 24 horas a 40 °C fue relativamente consistente en todo el rango de temperatura de TDO que se empleó. Proporcionar retracción natural baja minimiza la distorsión de la película, ya que está expuesta a las tensiones y temperaturas normalmente asociadas con el proceso de impresión. La baja distorsión conduce a una mejor calidad de impresión.
- 20 MD - LLE: El % de alargamiento de baja carga MD (LLE) a temperatura ambiente (RT) fue similar para cada muestra de película, muy bueno e independiente de la temperatura de procesamiento de TDO. El % MD - LLE a 125 °F aumentó como se esperaba, pero aún fue muy bueno en el rango de 0.23 a 0.45 kg de carga (0.5 a 1.0 lbs. de carga); menos del 0.5 %. Proporcionar alargamiento de baja carga MD minimiza la distorsión de la película, ya que está expuesta a las tensiones y temperaturas normalmente asociadas con el proceso de impresión. La baja distorsión conduce a una mejor calidad de impresión.
- 25

Ejemplo 3 - 50 % de reducción del grosor de cubierta

- 30 El uso de una o más resinas de COC es extremadamente importante; ayudando a proporcionar rigidez al producto y permitiendo la unión con solventes. Sin embargo, las resinas de COC también son la materia prima más cara en la estructura de la película. Por lo tanto, es deseable minimizar el grosor de la capa o capas de revestimiento de COC, siempre que se pueda mantener la rigidez adecuada y la capacidad de unión de solvente. Minimizar el grosor de la cubierta mejora la economía al reducir los costes de materia prima.

Este Ejemplo es el mismo que la Muestra 3 en el Ejemplo 2, pero con el grosor de cada capa de cubierta reducido a un calibre de 17.5 (4.45 micrómetros). Para proporcionar un grosor de película total similar al de la Muestra 3 en el Ejemplo 2, la capa de núcleo del Ejemplo 3 se aumentó para compensar la reducción en el grosor de las capas de cubierta. A continuación, se presenta una comparación de la Muestra 3 del Ejemplo 2 y este Ejemplo 3:

Cubierta de núcleo	71 % de Adsyl 6C30F + 9 % de CPS 606 + 20 % de DP8310M 50 % de Topas COC 8007F - 400 +50 % de Topas COC 9506F - 04			
Comparación	Ejemplo 2 - Muestra 3 (grosor de cubierta de calibre 35 (8.89 micrómetros))		Ejemplo 3 (grosor de cubierta de calibre 17.5 (4.45 micrómetros))	
Temp de TDO (°C)	108		108	
Calibre de grosor (Micrómetros)	188 (47.75)		200 (50.8)	
Rendimiento (pulg. ² /lb.)	16.000		15.200	
Densidad (g/cm ³)	0.92		0.91	
% de Neblina	3.2		2.3	
% de Claridad	60		67	
Brillo Interno 45 °	83		89	
Brillo Externo 45 °	83		89	
Tratamiento Dinam/cm (I/O)	31/55		31/57	
% de Retracción 24 h. @ 40 °C	MD	TD	MD	TD
	0.0	1.5	0.3	1.3
% de Retracción 10 s en aceite	MD	TD	MD	TD
80 °C	1.0	18	2.0	17
85 °C	1.0	24	1.0	23
90 °C	2.0	30	1.0	30
95 °C	0.0	35	1.0	36
100 °C	0.0	42	0.0	44
105 °C	0.0	50	0.0	51
110 °C	0.0	57	0.0	58
Propiedades de tracción	MD	TD	MD	TD
Resistencia (Kpsi)	4.1	24.7	3.9	23.4
% de Alargamiento	288	58	393	76
Módulo (Kpsi)	168	295	126	212

5

La comparación de este Ejemplo 3 (reducción del 50 % del grosor de la cubierta con un aumento correspondiente en el grosor del núcleo) con la Muestra 3 del Ejemplo 2 ("grosor total), ambos producidos a una temperatura de TDO de 108 °C, indica lo siguiente:

- Alguna mejora en las propiedades ópticas, por ejemplo, neblina y claridad, con un grosor de cubierta reducido

10 • Rendimiento de retracción natural comparable y retracción TD en función de la temperatura de retracción, ambos independientes del grosor de la cubierta.

- Algún aumento en el alargamiento a la tracción y reducción en el módulo de la película al reducir el grosor de la cubierta en las direcciones MD y TD, de acuerdo con el nivel más bajo de COC rígido en la estructura.

Ejemplo 4

15 Se hicieron tres estructuras de película; cada una incluye capas de cubierta opuestas que emplean una mezcla 50/50 de resinas de COC modificadas Topas 8007F - 600 y 9506F - 500. Las capas de núcleo de cada una de las tres películas se variaron al variar el porcentaje del copolímero de polibuteno - 1/etileno (copolímero PB - 1) en el mismo. Cada una de las capas de núcleo incluía 10 % de resina dura (CPS - 606). Sin embargo, como se modificó el porcentaje en peso del copolímero de polibuteno - 1 (Basell DP8310M), se varió un cambio correspondiente en el porcentaje en peso del terpolímero (Adsyl 6C30F). Específicamente, las tres muestras incluyeron una capa de núcleo con 20, 25 y 30 % en peso, respectivamente, del copolímero de polibuteno - 1, con un porcentaje en peso del terpolímero que varía en cada una de las capas de núcleo desde 70 %, 65 % y 60 %, respectivamente. Cada una de las muestras empleadas tenía una relación MDO/TDO de 1.2x/7.4x y una temperatura de estiramiento TDO de 106 °C. El objetivo de grosor total de la película era de calibre 200 (50.8 micrómetros) con objetivos de grosor de cubierta de calibre 35 (8.9 micrómetros) en cada lado.

20

25

ES 2 809 024 T3

En algunos casos, los valores informados son el promedio (A) de tres valores medidos a la izquierda, centro y derecha, respectivamente, de la película formada.

Cubierta de núcleo	Adsyl 6C30F + 10 % de CPS 606 + DP8310M 50 % de Topas COC 8007F - 600 + 50 % de Topas COC 9506F - 500		
Ejemplo 4	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
% de PP/PB – 1 en Núcleo	70/20	65/25	60/30
Calibre de grosor (Micrómetros) A	214 (54.36)	204 (51.82)	213 (54.10)
Rendimiento (Pulg. ² /lb.) A	14.198	14.910	14.297
Densidad (g/cm ³) A	0.912	0.913	0.912
% de Neblina A	2.4	1.7	2.9
Brillo 45 ° (I/O) A	89/88	93/92	93/93
% de Claridad A	59	78	68
RT - COF (I/O) - (I= dentro del rodillo de molino O= fuera del rodillo de molino)	Estática/dinámica 0.50/0.49	Estática/dinámica 0.60/0.59	Estática/dinámica 0.53/0.50
% de Retracción Natural (MD/TD) 24 h. @ 40 °C	0/1.0	0.3/1.0	0/1.0
TD % de Retracción @ (10 s en aceite)			
60 °C	- 0.5	- 1.0	- 1.0
70 °C	4.0	3.0	0.0
80 °C	14.7	27.0	31.0
90 °C	39.0	43.0	48.0
95 °C	45.0	50.0	56.0
100 °C	51.7	56.7	60.7
110 °C	62.0	64.3	69.3
Tensión de Retracción de TD gms/pulgadas @ 95 °C	620	545	550
Propiedades de tracción Resistencia (Kpsi)			
MD	3.9	3.7	3.3
TD	23.0	20.8	17.0
% de Alargamiento			
MD	232	220	301
TD	67	52	54
Módulo (Kpsi)			
MD	154	148	136
TD	235	235	200

Observaciones - Ejemplo 4

- 5 • Hay una mejora incremental en el rendimiento de retracción a temperatura elevada al aumentar la concentración de copolímero de polibuteno - 1 en la capa de núcleo.
- Las propiedades ópticas fueron excelentes, independientes del copolímero de polibuteno - 1, con baja neblina (< 2.5 %), buen brillo (93 unidades I/O) y claridad (hasta 78 %).
- La densidad (0.91) y el rendimiento (14.700) estaban dentro de un rango deseable (flotabilidad en agua).
- 10 • Se logró un tratamiento fuerte de hasta 56 dinas/cm sobre la cubierta de COC mediante corona.
- La retracción natural es aceptable a 40 °C.

Ejemplo 5

- 15 Se hicieron tres estructuras de película adicionales, que eran idénticas a las tres estructuras anteriores del Ejemplo 4, pero con el grosor de las capas de cubierta reduciéndose en ½ y el grosor de la capa de núcleo aumentado para compensar la reducción en el grosor de las capas de cubierta. En todos los otros aspectos, las Muestras 1, 2 y 3 de este Ejemplo 5 son idénticas a las Muestras 1, 2 y 3 del Ejemplo 4.

Las propiedades de las muestras de película del Ejemplo 5 se muestran a continuación. En algunos casos, los valores informados son el promedio (A) de tres valores medidos a la izquierda, centro y derecha, respectivamente, de la película formada.

Ejemplo 5	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
% de PB - 1 en Núcleo	20	25	30
Calibre de grosor (Micrómetros) A	227 (57.66)	229 (58.17)	225 (57.15)
Rendimiento (Pulg. ² /lb.) A	13.570	13.517	13.741
Densidad (g/cm ³) A	0.899	0.898	0.896
% de Neblina A	2.1	1.8	1.8
Brillo 45 ° (I/O) A	90/90	92/92	92/92
% de Claridad A	64	77	62
RT - COF (I/O)	Estática/ dinámica 0.52/0.51	Estática/ dinámica 0.59/0.58	Estática/ dinámica 0.53/0.54
Tratamiento Dinam/cm (I/O)	31/56	30/56	30/55
Rigidez Gurley MD	8.6	7.9	8.0
% de Retracción natural (MD/TD) 24 h. @ 40 °C	0/1.5	0.3/1.3	0/1.0
TD % de Retracción (10 s en aceite) @ 60 °C	0.0	0.0	- 1.0
70 °C	7.0	6.0	4.0
80 °C	19.0	20.0	23.0
90 °C	30.0	33.0	37.0
95 °C	36.0	39.0	44.0
100 °C	42.7	48.3	52.0
110 °C	54.7	59.7	63.0
Tensión de Retracción de TD gms/pulgadas @ 95 °C	597	532	486
Propiedades de tracción			
Resistencia (Kpsi)			
MD	3.8	3.4	3.3
TD	23.7	20.7	15.2
% de Alargamiento			
MD	389	352	337
TD	80	57	54
Módulo (Kpsi)			
MD	117	116	100
TD	210	199	171

Observaciones - Ejemplo 5

- 5 • Se logró una retracción transversal superior al 50 % cuando la temperatura de retracción estaba entre 95 - 100 °C en la Muestra 3. En todos los casos, el % de retracción de TD disminuyó con una reducción en el grosor de las capas de cubierta de COC.
- Las Muestras 2 y 3 del Ejemplo 5 exhibieron una retracción de al menos 20 % en el rango de temperatura de 80 - 100 °C.
- Las tres muestras del Ejemplo 5 exhibieron una retracción superior al 35 % a 95 °C.
- Se determinó que el grosor de la cubierta tenía un efecto sobre las propiedades de retracción de la película.
- 10 • La relación entre el % de retracción de TD y el % en peso de PB - 1 en las muestras del Ejemplo 5 es lineal desde 20 hasta 30 % de PB - 1 como lo fue con las muestras del Ejemplo 3, aunque a niveles más bajos. La tensión de retracción fue menor para las muestras del Ejemplo 5 que para las muestras del Ejemplo 4.
- Las propiedades ópticas fueron excelentes con baja neblina (< 2.1 %), buen brillo (91 - 93 unidades I/O) y claridad (hasta 77 %).
- 15 • La densidad (0.90) disminuyó con una reducción del grosor de la cubierta, como era de esperar, ya que la cubierta tiene una densidad más alta que el núcleo.
- Se logró un tratamiento fuerte de hasta 56 dinas/cm sobre la cubierta de COC mediante corona.
- La retracción natural es razonable a 40 °C.
- 20 • La resistencia a la tracción y el módulo se redujeron ligeramente en las muestras del Ejemplo 5 en comparación con las muestras del Ejemplo 4.

Ejemplo 6 - Películas orientadas biaxialmente

Tres muestras de películas orientadas biaxialmente incluyeron exactamente las mismas formulaciones en las capas de cubierta y las capas de núcleo que las tres muestras en el Ejemplo 4. Sin embargo, las tres muestras del Ejemplo 6 se orientaron biaxialmente para incluir 4.3 x/7.4 x MDO/TDO; en oposición a la orientación uniaxial de las muestras del Ejemplo 4. En todos los otros aspectos, las tres películas del Ejemplo 6 fueron las mismas que las tres muestras del Ejemplo 4.

Las propiedades de las muestras del Ejemplo 6 se informan a continuación. En algunos casos, los valores informados son el promedio (A) de tres valores medidos a la izquierda, centro y derecha, respectivamente, de la película formada.

Ejemplo 6	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
% de PB - 1 en Núcleo	20	25	30
Calibre de grosor (Micrómetros) A	244 (61.98)	243 (61.72)	246 (62.48)
Rendimiento (Pulg. ² /lb.) A	12.677	11.962	12.587
Densidad (g/cm ³) A	0.90	0.90	0.90
% de Neblina A	5.1	5.0	3.9
Brillo 45 ° (I/O) A	78/79	77/77	83/83
% de Claridad A	69	67	64
RT - COF (I/O)	Estática/ dinámica 0.46/0.50	Estática/ dinámica 0.47/0.48	Estática/ dinámica 0.47/0.46
Tratamiento Dinas/cm (I/O)	32/40	31/56	31/58
Rigidez Gurley MD	13.8	14.6	10.9
% de Retracción natural (MD/TD) 24 h. @ 40 °C	0.8/2.3	0.8/2.3	0.8/2.3
MD % de Retracción (10 s en aceite) @ 60 °C	- 1.0	0.0	0.0
70 °C	2.0	8.0	7.0
80 °C	8.0	8.0	10.0
90 °C	13.0	13.0	13.5
95 °C	17.0	17.0	17.0
100 °C	21.0	24.0	23.0
110 °C	36.0	38.0	38.0
TD % de Retracción (10 s en aceite) @ 60 °C	0.0	0.0	0.0
70 °C	7.0	8.0	7.0
80 °C	17.0	23.0	23.7
90 °C	28.0	37.0	37.0
95 °C	35.0	44.0	44.0
100 °C	42.3	49.7	51.0
110 °C	56.0	59.7	60.0
Tensión de Retracción de TD gms/pulgadas @ 95 °C	440	545	501
Propiedades de tracción			
Resistencia (Kpsi)			
MD	13.7	11.1	13.1
TD	22.6	19.1	23.7
% de Alargamiento			
MD	157	150	133
TD	97	88	84
Módulo (Kpsi)			
MD	115	104	122
TD	226	192	219

Observaciones - Ejemplo 6 muestras

- 10 • El aumento de la relación de extracción de MDO de 1.2 x a 4.3 x aumenta significativamente el porcentaje de retracción en comparación con las películas de 1.2 x produciendo una retracción de MD del 17 % a 95 °C y aumentando a ~ 38 % a 110 °C. Básicamente, no hubo impacto del % de PB - 1 en el núcleo sobre la retracción de MD.
- Se logró una retracción superior al 50 % en la TD entre 95 y 100 °C en la muestra 3, que incluía 30 % de copolímero PB - 1 en la capa de núcleo; similar a la película orientada de la muestra 3 del Ejemplo 4.
- 15 • El % de retracción de TD tiende hacia arriba con el aumento de PB - 1 en el núcleo, pero parece estabilizarse entre 25 - 30 % de PB - 1.

ES 2 809 024 T3

• La neblina aumentó en comparación con las películas orientadas del Ejemplo 4 a ~ 5 % y el brillo se redujo a aproximadamente 83 unidades debido a las superficies de la cubierta de COC ligeramente más rugosas. La claridad se mantuvo buena hasta el 76 %.

• El tratamiento fue excelente alcanzando un máximo de 58 dinas/cm.

5 • La rigidez de Gurley MD fue mayor que las muestras orientadas uniaxialmente del Ejemplo 4 y muy probablemente fue influenciada por el aumento en el grosor de las películas.

• La resistencia de MD y TD no era una función del nivel de PB - 1, sin embargo, la resistencia de MD aumentó sustancialmente debido a un aumento de orientación en comparación con la orientación de las muestras del Ejemplo 4.

10 Ejemplo 7

La siguiente muestra de acuerdo con esta invención se dirigió a la producción en una de las líneas de producción del solicitante: la película se produjo a una relación de estiramiento de 1.2 x de MD y 7.48 x de TD, una temperatura del horno de 100 °C y un grosor de película objetivo de calibre 190 (48.3 micrómetros).

	Composición de película	% en peso	Calibre objetivo (Micrómetros)
NO TRATADA			
Capa de cubierta A	Topas 8007F - 600	50.0 %	34.0
	Topas 9506F - 500	50.0 %	(8.6)
Capa de núcleo B	6C30F	66.0 %	122
	CPS606	9.0 %	(31.0)
	DP8310M	25.0 %	
Capa de cubierta C	Topas 8007F - 600	50.0 %	34.0
	Topas 9506F - 500	50.0 %	(8.6)
TRATADO CON CORONA			

15 Se evaluaron muestras de película y los resultados se dan como sigue:

Ejemplo 7	Muestra
Composición principal del núcleo	Adsyl 6C30F
Núcleo % en peso de PP/HR/PB - 1	66/9/25
Grosor - Calibre (Micrómetros)	197 (50.0)
Rendimiento (Pulg. ² /lb.)	14.911
Densidad (g/cm ³)	0.944
% de Neblina	4.6
Brillo 45 ° (I/O)	80/81
% de Claridad	54
RT - Coeficiente de fricción (I/O) I/SS O/SS	Estática/ dinámica 0.58/0.58 0.23/0.20 0.35/0.26
Tratamiento Dinas/cm (I/O)	30/≥68
Rigidez de Gurley MD	10.44
% de Retracción natural (MD/TD) 24 h. @ 40 °C	0.0/0.5
TD % de Retracción 10 S en aceite @ 60 °C 70 °C 80 °C 90 °C 95 °C 100 °C 110 °C	0.0 0.0 6.0 46.0 53.0 60.0 69.3
Tensión de Retracción de TD gms/pulgadas @ 95 °C	666
Propiedades de tracción Resistencia (Kpsi) MD	4.3

TD	27.4
% de Alargamiento	
MD	590
TD	27
Módulo (Kpsi)	
MD	153
TD	347

Observaciones: Se logró la continuidad de la formación de película sin rupturas durante un período superior a 8 horas antes de cerrar la línea al final de la prueba. Esto permitió una optimización de las operaciones de línea que proporcionan la producción de una película retráctil que tiene un valor de neblina inferior al 5 % (4.6) y una retracción de 95 °C mayor que el 50 % (53 %).

Ejemplo 8

Se hicieron varias muestras para investigar el uso de polímeros alternativos para el terpolímero Adsyl 7410 - XCP o Adsyl 6C30F que constituye el componente principal, en peso, en la capa de núcleo. Los polímeros alternativos investigados fueron el copolímero de etileno basado en metaloceno Total EOD 02 - 15 y el LLDPE Nova FPs317A. Estos polímeros alternativos, además del terpolímero Adsyl 7410 - XCP, se mantuvieron a 60 % en peso de la capa de núcleo en todas las muestras en las que se utilizaron. El terpolímero Adsyl 6C30F se mantuvo a 60 % en peso en todas las muestras en las que se utilizó, excepto en dos; a saber, la Muestra 2 incluyó 70 % en peso del terpolímero y sin resina dura, y la Muestra 5 incluyó 50 % en peso. % del terpolímero para acomodar el aumento a 40 % en peso del copolímero PB - 1. (Véase tabla a continuación).

Se hicieron muestras para determinar la importancia/criticidad de utilizar una resina dura en el núcleo e investigar el uso de niveles más altos del copolímero PB - 1 en la capa de núcleo para obtener un rendimiento de retracción mejorado. En todas las muestras, el grosor de la capa de núcleo se mantuvo a un calibre 110 (27.9 micrómetros).

En todas las muestras, las capas de cubierta consistían en una mezcla 50/50 de resinas de COC modificadas Topas 8007F - 600 y 9506F - 500, en peso, a calibre 35 (8.9 micrómetros) en cada lado.

El concentrado de resina dura al 10 %, CPS - 606, se mantuvo constante en todas las muestras, excepto en una muestra en la que se eliminó por completo. En esa muestra, la cantidad del terpolímero de propileno (Adsyl 6C30F) se incrementó a 70 % en peso.

El copolímero PB - 1, Basell DP8310M, se mantuvo constante al 30 % en peso, excepto en la Muestra 5, en la que se aumentó a 40 % en peso. En esa muestra, el porcentaje en peso del terpolímero de propileno (Adsyl 6C30F) se redujo a 50 % en peso. La Resina Dura, HR, CPS606, se mantuvo constante al 10 % en peso, excepto en la Muestra 2, que se procesó sin la resina dura.

En todas las muestras, la MDO se mantuvo constante a ~ 1.2 x y la TDO se mantuvo constante a ~ 6.8 x con el perfil de temperatura variado de acuerdo con la respuesta de los cambios en la formulación del núcleo (muestra 1 temperatura de TDO 105 °C; muestra 2 - 5 temperatura de TDO 104 °C, y muestra 6 temperatura de TDO 106 °C).

En cada muestra, ambas capas de cubierta se trataron con corona.

Los resultados/formulaciones de las muestras del Ejemplo 8 se dan como sigue:

Ejemplo 8	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
Composición Principal de Núcleo	Adsyl 6C30F	Adsyl 6C30F	Adsyl 7410	Total EOD - 02 - 15	Adsyl 6C30F	Nova FPs317A
Núcleo % en peso PP/HR/PB - 1	60/10/30	70/0/30	60/10/30	60/10/30	50/10/40	60/10/30
Grosor - Calibre (Micrómetros)	199 (50.6)	182 (46.2)	185 (47.0)	209 (53.1)	178 (45.2)	177 (45.0)
Rendimiento (Pulg. ² /lb.)	14.457	15.732	15.919	14.458	16.844	15.441
Densidad (g/cm ³)	0.944	0.945	0.949	0.951	0.940	0.965
% de Neblina	2.3	1.7	1.5	1.8	1.8	3.7
Brillo 45 ° (I/O)	90/89	93/93	93/93	91/91	92/92	85/85
% de Claridad	63	72	68	69	70	21
RT - COF (I/O)	Estática/dinámica 0.65/0.62	Estática/dinámica 0.66/0.62	Estática/dinámica 0.68/0.66	Estática/dinámica 0.75/0.71	Estática/dinámica 0.68/0.66	Estática/dinámica 0.64/0.61
Tratamiento Dinam/cm (I/O)	59/56	58/57	60/56	61/57	59/57	59/57
Rigidez Gurley MD	11.6	9.0	9.8	11.9	7.8	9.2

TD % de Retracción 10 S en aceite @ 70 °C	0.0	0.7	0.0	1.7	0.0	5.3
80 °C	26.7	27.0	31.3	29.0	32.0	30.0
90 °C	44.7	44.0	53.0	44.3	56.3	47.3
95 °C	50.0	51.0	57.7	47.0	61.0	51.0
100 °C	57.0	58.0	62.7	53.0	66.0	58.0
110 °C	67.0	66.7	68.7	61.7	71.3	72.3
Tensión de Retracción de TD gms/pulgadas @ 95 °C	467	422	429	567	380	647
Propiedades de tracción Resistencia (Kpsi)						
MD	4.0	3.3	3.5	3.8	3.4	3.1
TD	20.6	17.3	18.2	21.0	17.6	14.3
% de Alargamiento						
MD	447	496	605	734	443	619
TD	58	42	41	49	39	51
Módulo (Kpsi)						
MD	154	130	127	126	126	116
TD	240	222	229	232	222	163

Observaciones:

Una comparación de las estructuras de película de la Muestra 1 y 2 del Ejemplo 8 muestra que la presencia de resina dura en la estructura del núcleo no es un requisito esencial para proporcionar una alta retracción con neblina aceptable. Se observa algún beneficio con respecto al módulo y la resistencia a la tracción. De acuerdo con los aspectos más amplios de esta invención, no se requiere que se incluya un componente de resina dura en la capa de núcleo. Sin embargo, en realizaciones más limitadas de la invención, la adición de una resina dura proporciona beneficios al producto.

El uso del terpolímero Adsyl 7410 XCP en lugar de Adsyl 6C30F a la misma concentración en el núcleo (todos los demás componentes son iguales) proporciona mejoras incrementales en el rendimiento de retracción a temperaturas elevadas.

El aumento del nivel de copolímero de polibuteno - 1 en el núcleo (al 40 % en la Muestra 5 del Ejemplo 8) mejora gradualmente el rendimiento de retracción a temperaturas elevadas.

Los polímeros de poliolefina alternativos (en lugar de los terpolímeros de propileno) también proporcionan un equilibrio aceptable de propiedades cuando se utilizan en combinación con el copolímero de polibuteno - 1. Esto se ilustra con las estructuras de película de la Muestra 4 (copolímero de metaloceno de propileno/etileno) y la Muestra 6 (LLDPE). Aunque no se prefiere, estas dos últimas muestras son estructuras de película con valores de neblina y rendimiento de retracción que cumplen con los niveles de rendimiento dentro del alcance de esta invención. Sin embargo, la claridad de la Muestra 6 fue pobre frente al uso de los otros polímeros identificados en las Muestras 1 - 5 del Ejemplo 8.

Ejemplo 9 y Ejemplo 10

Se llevaron a cabo estudios de línea piloto adicionales para evaluar lo siguiente: 1) el efecto de emplear un mayor nivel de copolímero de polibuteno - 1 (40 % en el núcleo), 2) la influencia de variar la relación de los dos COC utilizados en las capas de cubierta, 3) una comparación del terpolímero Adsyl 6C30F versus Adsyl 7410 con diferentes relaciones de cubierta de COC, y 4) el efecto de la incorporación de la recuperación por retracción TD en el núcleo.

En estos estudios, la MDO se mantuvo constante a ~ 1.2 x y la TDO a ~ 6.8 x con el perfil de temperatura constante a 104 C en las tres zonas separadas del horno. El grosor total de la película de calibre 180 (45.7 micrómetros) se dirigió con un grosor de cubierta simétrico de calibre 35 (8.9 micrómetros).

Las cinco muestras identificadas en el EJEMPLO 9 en la tabla a continuación comparan estructuras de película con diferentes proporciones de mezcla de cubierta de COC (Topas 9506F - 500 y Topas 8007F - 600) y los dos terpolímeros empleados en el núcleo. En todas las formulaciones de las cinco muestras, el nivel de copolímero de polibuteno - 1 (Koattro DP8310M) en el núcleo se fijó en 40 % en peso. El grosor total promedio en las cinco muestras estuvo muy cerca del nivel objetivo.

Las propiedades determinadas para las cinco muestras identificadas se informan en la siguiente tabla.

Ejemplo 9	Muestra - 1	Muestra - 2	Muestra - 3	Muestra - 4	Muestra - 5
-----------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Composición de núcleo PP + PB - 1	Adsyl 6C30F + Koattro DP8310M			Adsyl 7410 + Koattro DP8310M	
Núcleo % en peso de PP/PB - 1	60/40				
Composición de cubierta (COC) 8007F - 600/9506F - 500	50/50	40/60	30/70	30/70	50/50
Grosor (Calibre)	173	176	176	174	178
Rendimiento (pulg. ² /lb.)	17.400	17.100	17.100	17.400	16.900
Densidad (g/cm ³)	0.923	0.921	0.920	0.915	0.923
% de Neblina	3.1	1.8	1.9	1.7	2.9
Brillo 45 ° (I/O)	87/87	93/93	92/92	92/93	88/88
% de Claridad	67	75	72	70	66
Rigidez Flex MD (g/pulg.)	2.0	2.2	2.3	2.2	2.2
Resistencia del eje Z (g/pulg.)	39	33	27	36	28
Retracción natural (MD/TD) 24 h. @ 50 °C	0/2.5	- 0.3/2.0	0/2.8	0/2.5	0/2.5
TD % de Retracción 10 S en aceite @ 70 °C	2	2	3	2	2
80 °C	39	35	32	35	29
90 °C	56	57	49	54	55
95 °C	62	63	56	60	62
100 °C	67	66	62	66	--
Propiedades de tracción Resistencia (Kpsi)					
MD	3.0	3.0	3.4	3.1	3.3
TD	16.4	17.5	20.4	18.5	.2
% de Alargamiento					
MD	650	522	305	335	175
TD	28	36	51	45	26
Módulo (Kpsi)					
MD	109	117	120	120	134
TD	205	208	219	207	228

Observaciones:

Las tendencias de propiedad con un cambio en la proporción de Topas COC 9506F - 500 y 8007F - 600 parecían ser consistentes pero modestas. A medida que el porcentaje de Topas 9506F - 500 en la cubierta se incrementó desde el 50 % en peso hasta el 60 % en peso y luego al 70 % en peso, la retracción de TD se redujo constantemente. Esto fue contrario a lo que se esperaba ya que la temperatura de transición vítrea de 9506F - 500 es menor que la de 8007F - 600. Las expectativas eran que con una Tg "mezclada" inferior, la temperatura de inicio de retracción ocurriría a temperaturas más bajas y se reflejaría en un mayor % de retracción en el rango de temperatura de interés (80 - 100 °C). El brillo, la resistencia a la tracción TD y el alargamiento TD también mostraron aumentos con cantidades crecientes de 9506F - 500.

Se analizaron seis (6) muestras adicionales identificadas en el EJEMPLO 10 para evaluar la influencia de los altos niveles de recuperación de la película retráctil TD sobre las propiedades y la capacidad de procesamiento de la película. En la fabricación de estas muestras, la MDO se mantuvo constante a ~ 1.2 x y la TDO a ~ 6.8 x con el perfil de temperatura constante a 104 °C en todas las zonas del horno, así como la relación de alimentación del Terpolímero Adsyl 6C30F: Polibuteno - 1 Koattro DP8310M = 60/40. El grosor total de la película de calibre 180 (45.7 micrómetros) se dirigió con un grosor de cubierta simétrico de calibre 35 (8.8 micrómetros). El grosor total real de las seis muestras estaba cerca del grosor objetivo.

La recuperación empleada en este ejemplo se obtuvo de los ensayos del Ejemplo 7 identificados anteriormente.

La tabla a continuación muestra las propiedades logradas con niveles de recuperación que varían de 0 - 40 % reemplazando los componentes del núcleo principales de acuerdo con lo anterior:

Muestra 10	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
Composición Principal de Núcleo PP + PB - 1	Terpolímero 6C30F + Polibuteno -1- Koattro DP8310M					
Composición de cubierta	40 % de Topas 8007F - 600 + 60 % de Topas 9506F - 500					

Núcleo % en peso de PP/PB - 1	60/40	54/36	48/32	42/28	39/26	36/24
Nivel de recuperación	0 %	10 %	20 %	30 %	35 %	40 %
Grosor (Calibre)	176	168	172	173	170	164
Rendimiento (pulg. ² /lb.)	17.100	17.900	17.300	17.300	17.400	18.200
Densidad (g/cm ³)	0.921	0.922	0.925	0.927	0.934	0.931
% de Neblina	1.8	2.3	2.9	4.2	3.6	3.5
Brillo 45 ° (I/O)	93/93	93/93	92/93	86/87	91/92	93/93
% de Claridad	75	72	70	59	70	72
Rigidez Flex MD (g/pulg.)	2.2	2.1	2.5	2.5	2.1	2.1
Resistencia del eje Z (g/pulg.)	33	45	69	93	63	88
Retracción natural (MD/TD) 24 h. @ 50 °C	- 0.3/2.0	0/2.5	0/2.5	0/1.8	0/2.0	0/1.8
TD % de Retracción 10 S en aceite @ 70 °C	2	2	2	2	2	2
80 °C	35	34	33	33	34	34
90 °C	57	55	54	55	56	56
95 °C	63	61	60	62	61	62
100 °C	66	65	65	64	66	66
Propiedades de tracción						
Resistencia (Kpsi)						
MD	3.0	3.3	3.5	4.2	4.2	4.3
TD	17.5	17.0	18.3	17.8	19.4	9.9
% de Alargamiento						
MD	522	349	584	261	286	268
TD	36	32	38	37	36	40
Módulo (Kpsi)						
MD	117	119	127	158	156	154
TD	208	214	223	245	252	245

Observaciones:

- 5 El módulo de tracción (MD y TD) y la resistencia a la tracción (MD y TD) aumentaron modestamente con un mayor contenido de recuperación. Adicionalmente, la resistencia del eje Z también parece beneficiarse de la incorporación de la recuperación. Curiosamente, se determinó que se puede incluir un nivel significativo de recuperación en la estructura del núcleo sin un impacto inaceptable en las propiedades ópticas (la claridad cambia poco hasta 40 % en peso de recuperación y la neblina permanece por debajo del 5 %). El brillo tampoco se ve afectado significativamente al incorporar la recuperación en el núcleo. Adicionalmente, la densidad aumentó modestamente con un mayor nivel de recuperación como se esperaba a la presencia de COC en la resina de recuperación.
- 10 La capacidad de incorporar hasta 30 - 40 % en peso de recuperación en el núcleo es altamente beneficiosa para la economía de fabricación. Adicionalmente, los efectos positivos sobre las propiedades de tracción y del eje z son deseables. Y estos beneficios se pueden lograr en una estructura de película clara.

Ejemplo 11 y Ejemplo 12

- 15 Adicionalmente, se investigó el efecto de incluir aditivos/composiciones adicionales en el núcleo de diversas estructuras, que incluye la adición de recuperación de película retráctil, copolímeros elastoméricos de propileno (con etileno) y elastómeros de copolímero tribloque de estireno (S-E/B-S), solos o en combinación. La incorporación de estos componentes adicionales en el núcleo de la película proporciona varias mejoras beneficiosas descritas a continuación. Las estructuras de película que emplean estos aditivos adicionales se describen generalmente por lo siguiente:

20 Tratado con corona

6.5 - 8.5 µm	30 - 50 % de Topas COC 8007F - 600 70 - 50 % de Topas COC 9506F - 500
30 - 33 µm	30 - 80 % de Terpolímero LYB Adsyl 6C30F o 7410XCP 10 - 40 % de Copolímero de polibuteno - 1 LYB Koattro DP8310M 0 - 25 % Vistamaxx 3980FL o Versify 3000 o Kraton G 1645 0 - 40 % de Recuperación
6.5 - 8.5 µm	30 - 50 % de Topas COC 8007F - 600 70 - 50 % de Topas COC 9506F - 500

Polímero tratado con corona (opcional)

Se han descrito una serie de polímeros identificados anteriormente en relación con los ejemplos discutidos anteriormente. Los polímeros/aditivos adicionales no descritos anteriormente son los siguientes:

- 5 Copolímeros Vistamaxx y Versify: los copolímeros elastoméricos basados en propileno (POE) están disponibles comercialmente en ExxonMobil Chemical Company bajo el nombre comercial Vistamaxx o Dow Chemical Company bajo el nombre comercial Versify. Estos son copolímeros semicristalinos de propileno y etileno con altos niveles de propileno (> 80 % en peso) con estereoquímica isotáctica. La cristalinidad se modula con etileno: 5 - 25 % de cristalinidad, gran fracción amorfa. Estos POE tienen una Distribución de Peso Molecular (MWD) estrecha, Índice de Fluidez (MFR): 2 a 25 g/10 min, Densidad: 0.863 a 0.891 g/cm³, Temperatura de transición vítrea: - 15 a - 35 °C (5 a - 31 °F)), Rango de fusión: 50 a 120 °C (122 a 248 °F) y superior.

El Vistamaxx 3980F tiene un índice de fluidez (190/2.16) de 3.2 dg/min, un contenido de etileno del 9 %, una densidad de 0.879 g/cm³, y un punto de ablandamiento Vicat de 76.7 °C.

Versify 3000 tiene un índice de fluidez (230/2.16) de 8 dg/min, una densidad de 0.88 g/cm³, un punto de fusión de 108 °C, una cristalinidad del 44 % y un punto de ablandamiento Vicat de 52 °C.

- 15 El copolímero de bloque Kraton G (S-E/B-S) - Kraton G 1645 es un elastómero tribloque de estireno - etileno - co - buteno - estireno con un contenido de estireno de 12.5 %, un índice de fluidez (23/2.16) de 3.3 dg/min, y un bloque de etileno - co - buteno Tg de - 42 °C

- 20 Se hicieron cuatro (4) muestras adicionales con el fin de evaluar el efecto de agregar el elastómero de copolímero de propileno (con etileno) a la formulación del núcleo que contiene terpolímero de propileno, copolímero de polibuteno - 1 y recuperación de película retráctil TD como los componentes principales en la misma. El propósito principal de este ensayo fue examinar la influencia sobre la resistencia del eje Z, la óptica y el rendimiento de retracción de la adición de elastómeros basados en propileno en el núcleo. Se anticipó que la presencia del elastómero ayudaría a compatibilizar el componente COC de recuperación en el núcleo. Adicionalmente, estas muestras emplearon diferentes grosores de cubierta de COC para investigar la aceptabilidad de reducir el grosor de la cubierta para proporcionar una mejor economía sin una penalización significativa para reducir el rendimiento, por ejemplo, reduciendo el coste del material y funcionando a tasas de línea más altas.

- 30 En la formación de estas cuatro (4) muestras adicionales, la MDO se mantuvo constante a ~ 1.2 x y la TDO a ~ 6.8 x con el perfil de temperatura constante a 104 °C en todas las zonas del horno. El grosor total de la película de calibre 180 (45.7 micrómetros) se dirigió con un grosor de cubierta simétrico de calibre 26 (6.6 micrómetros, reducción del 25 % de las muestras discutidas previamente). El grosor total promedio real fue ligeramente menor que el objetivo.

La recuperación empleada en este ejemplo se obtuvo de los ensayos del Ejemplo 7 identificados anteriormente.

Los resultados se dan de la siguiente manera:

Ejemplo 11	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Composición Principal de Núcleo PPC+CPB - 1 Otra composición de núcleo	Terpolímero Adsyl 6C30F + Polibuteno - 1 Koattro DP8310M Opcionalmente con Versify 3000 o Copolímero Vistamaxx 3980FL (es decir Elastómeros)			
Composición de cubierta	50 % de Topas 8007F - 600 + 50 % de Topas 9506F - 500			
Núcleo % en peso de PP/PB - 1	45/30	42/28	45/30	42/28
Núcleo % en peso de Vistamaxx/ Versify	0/5	0/10	5/0	10/0
Nivel de recuperación	20 %	20 %	20 %	20 %
Grosor (Calibre)	168	176	170	168
Rendimiento (pulg. ² /lb.)	17.734	16.820	17.592	17.900
Densidad (g/cm ³)	0.930	0.935	0.925	0.924
% de Neblina	3.1	3.3	3.5	3.5
Brillo 45 ° (I/O)	91/91	90/91	90/90	89/90
% de Claridad	70	71	71	71
Rigidez Flex (g/pulg.) MD	1.91	2.46	1.99	2.23
Resistencia del eje Z (g/pulg.)	169	154	146	155
TD % de Retracción 10 S en aceite				
85 °C	40	37	42	43
90 °C	48	44	49	50
95 °C	54	52	57	58
100 °C	62	58	63	64
105 °C	69	64	68	69
Propiedades de tracción Resistencia (Kpsi)	3.8	4.0	3.7	3.9

MD				
TD	15.9	17.5	17.8	18.4
% de Alargamiento				
MD	260	294	285	263
TD	42	47	42	44
Módulo (Kpsi)				
MD	137	130	124	117
TD	208	205	206	210

Observaciones:

- 5 La incorporación de bajos niveles de elastómero basado en propileno (Versify o Vistamaxx) fue altamente beneficiosa para la resistencia del eje Z (adhesión entre capas) al tiempo que mantuvo una buena óptica (neblina y claridad) y una excelente procesabilidad en línea. La reducción del grosor de la cubierta en un 25 % tuvo un efecto relativamente modesto sobre el rendimiento de la retracción a la temperatura objetivo de 95 °C, reduciendo los porcentajes de retracción desde los 60 inferiores hasta los 50 superiores, que aún están por encima del nivel umbral deseado del 50 % para la mayoría aplicaciones.
- 10 La presencia de recuperación y elastómero de propileno redujo el nivel requerido de terpolímero de propileno y copolímero de buteno - 1 en el núcleo (ambos reducidos en proporción a su concentración en el núcleo).
- Se investigaron (5) muestras adicionales para determinar la influencia, si la hubiera, de agregar copolímero elastomérico de propileno (con etileno), solo o en combinación con elastómero de copolímero tribloque de estireno (S-E/B-S) a una formulación del núcleo que contiene terpolímero de propileno, copolímero de buteno - 1 y recuperación de película retráctil TD como componentes principales.
- 15 En estas muestras, la MDO se mantuvo constante a ~ 1.2 x y la TDO a ~ 6.8 x con el perfil de temperatura constante a 104 °C en todas las zonas del horno. El grosor total de la película de calibre 180 (45 micrómetros) se dirigió con un grosor de cubierta simétrico de calibre 26 (6.6 micrómetros). El grosor total promedio real fue ligeramente menor que el objetivo.
- La recuperación empleada en este ejemplo se obtuvo de los ensayos del Ejemplo 7 identificados anteriormente.
- 20 Los resultados son los siguientes:

Ejemplo 12	Muestra - 1	Muestra - 2	Muestra - 3	Muestra - 4	Muestra - 5
Composición Principal de Núcleo PP + PB - 1 Otra composición de núcleo	Copolímero Adsyl 6C30F + Koattro DP8310M + Vistamaxx 3980FL			Adsyl 7410 + Koattro DP8310M + Vistamaxx 3980FL + Opcionalmente Kraton G1645	
Composición de cubierta	50 % de Topas 8007F - 600 + 50 % de Topas 9506F - 500				
Núcleo % en peso de PP/PB - 1	42/28	36/24	30/20	30/20	30/10
Núcleo % en peso Vistamaxx/ Kraton G	10/0	20/0	25/0	25/0	25/10
Nivel de recuperación	20 %	20 %	25 %	25 %	25 %
Grosor (Calibre)	172	163	156	154	147
Rendimiento (pulg. ² /lb.)	17.400	18.400	19.200	19.400	20.400
Densidad (g/cm ³)	0.924	0.927	0.928	0.928	0.927
% de Neblina	4.1	4.1	4.5	4.2	4.6
Brillo 45 ° (I/O)	86/88	89/90	90/90	90/90	86/85
% de Claridad	71	69	70	69	73
Resistencia del eje Z (g/pulg.)	167	282	289	No se pudo deslaminar	No se pudo deslaminar
TD % de Retracción 10 S en aceite @ 85 °C	45.0	49.0	48.0	52.0	50.0
90 °C	52.0	60.0	59.0	60.0	60.0
95 °C	61.0	66.0	66.0	67.0	67.0
Propiedades de tracción Resistencia (Kpsi)					
MD	3.7	3.4	3.4	3.4	3.6
TD	16.0	16.2	15.4	14.1	14.9
% de Alargamiento					
MD	321	282	284	280	266
TD	43	42	37	37	39

Módulo (Kpsi)					
MD	101	95	91	93	84
TD	166	147	146	137	132

Observaciones:

Los niveles más altos de elastómero de propileno (Vistamaxx) junto con un alto nivel de recuperación en el núcleo en combinación con el terpolímero de propileno y el copolímero de polibuteno - 1 proporcionaron mejoras adicionales en la resistencia del eje Z con un excelente rendimiento de retracción (mediados de los 60' superiores a 95 °C) y procesabilidad.

Como alternativa, se probaron combinaciones de elastómero de copolímero basado en propileno (Vistamaxx) y un copolímero de bloque basado en estireno (Kraton G) junto con terpolímero de propileno, copolímero de polibuteno - 1 y recuperación con muy buenos resultados. En esta comparación, se utilizó un terpolímero alternativo (Adsyl 7410XCP) en el núcleo. La resistencia del eje Z se mejoró en un grado que excedió la fuerza de unión de la cinta adhesiva a la superficie de la película utilizada en la prueba del eje Z.

Se pueden hacer una serie de modificaciones y adiciones a las películas de esta invención sin apartarse del alcance de la invención como se especifica en las reivindicaciones. Por ejemplo, el núcleo y/o la cubierta pueden incluir varios aditivos que son bien conocidos para su inclusión en películas de poliolefina, siempre que dichos aditivos no interfieran o afecten negativamente el rendimiento o las propiedades requeridas de las películas retráctiles de esta invención. Los aditivos convencionales que se pueden utilizar en el núcleo y/o la capa o capas de cubierta de las películas de esta invención incluyen agentes antibloqueo de forma aproximadamente esférica que pueden estar basados en sílice, PMMA reticulado, silicona reticulada de un diámetro entre 50 % y 200 % del grosor de la cubierta (en una o ambas cubiertas) y/o agentes deslizantes tales como las amidas de ácidos grasos seleccionados del grupo que consiste en estearamida, erucamida, behenamida y estearoil etil erucamida, o agentes antiestáticos tales como el mono estearato de glicerol o alquilaminas etoxiladas.

REIVINDICACIONES

1. Una película retráctil de múltiples capas orientada que comprende una capa de núcleo y al menos una capa de cubierta, dicha capa de núcleo tiene un grosor mayor que el grosor de dicha al menos una capa de cubierta, dicha al menos una capa de cubierta comprende al menos un copolímero de olefina cíclica como el componente predominante de la misma, dicha capa de núcleo comprende una mezcla de un polímero de olefina y un copolímero de buteno-1 con etileno, el buteno-1 constituye más del 75 % en peso del copolímero de buteno-1, dicha película tiene una retracción de al menos 20 % en al menos una de las direcciones transversales y de máquina de formación cuando dicha película se calienta a una temperatura de entre 80 y 100 °C.
2. La película retráctil de múltiples capas orientada de la reivindicación 1, dicha película tiene una densidad de menos de 1 g/cm³.
3. La película retráctil de múltiples capas orientada de la reivindicación 1 o reivindicación 2, dicha película está orientada uniaxialmente.
4. La película retráctil de múltiples capas orientada de cualquier reivindicación precedente, dicha película es clara y tiene una neblina de menos de 5 %.
5. La película retráctil de múltiples capas orientada de las reivindicaciones 1 a 3, dicha película es opaca.
6. La película retráctil de múltiples capas orientada de cualquier reivindicación precedente, en la que dicho polímero de poliolefina no es un copolímero de polibuteno-1.
7. La película retráctil de múltiples capas orientada de cualquier reivindicación precedente, en la que el polímero de poliolefina es un terpolímero basado en propileno.
8. La película retráctil de múltiples capas orientada de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que incluye más de tres capas, dichas capas incluyen una capa de núcleo y una capa de cubierta sobre cada lado de dicha capa de núcleo.
9. La película retráctil de múltiples capas orientada de cualquier reivindicación precedente, dicha película tiene una retracción en una dirección de formación de al menos 30 % cuando se calienta en el rango de temperatura de 90 - 100 °C.
10. La película retráctil de múltiples capas orientada de cualquier reivindicación precedente, dicha película tiene una retracción en la dirección transversal de formación de al menos 50 % cuando se calienta en el rango de temperatura de 90 - 100 °C.
11. La película retráctil de múltiples capas orientada de cualquier reivindicación precedente, que incluye una capa de cubierta sobre cada lado de dicha capa de núcleo, cada una de dichas capas de cubierta tiene un copolímero de olefina cíclica que es un copolímero de etileno y norborneno.
12. La película retráctil de múltiples capas orientada de cualquier reivindicación precedente, en la que dicha capa de núcleo tiene un grosor de al menos 20 micrómetros y cada una de las capas de cubierta tiene un grosor mayor que 5 micrómetros.
13. Una etiqueta de contenedor elaborada a partir de la película de cualquier reivindicación precedente.
14. La etiqueta de contenedor de la reivindicación 13, dicha etiqueta está en la forma de una manga que tiene una dirección circunferencial configurada para rodear una periferia de un recipiente y una dirección transversal sustancialmente normal a dicha dirección circunferencial, dicha dirección circunferencial es retráctil cuando se expone a una temperatura deseada para ajustarse estrechamente a la configuración del recipiente y dicha dirección transversal que no tiene retracción o tiene retracción mínima cuando dicha etiqueta se expone a dicha temperatura deseada.
15. La etiqueta de contenedor de la reivindicación 14, dicha dirección circunferencial es la dimensión transversal de la película de la que se forma dicha etiqueta.