

**PELÍCULAS RETRÁCTILES ORIENTADAS MULTICAPA CON CAPA
SUPERFICIAL DE POLIESTIRENO**

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta solicitud PCT reivindica el beneficio bajo el Código 35 U.S.C. §119(e) de la Solicitud con número de serie No. 63/058,079, presentada el 29 de julio de 2020, titulada PELÍCULAS RETRÁCTILES ORIENTADAS MULTICAPA CON CAPA SUPERFICIAL DE POLIESTIRENO y la Solicitud con número de serie No. 62/951,675, presentada el 20 de diciembre de 2019, titulada PELÍCULAS RETRÁCTILES ORIENTADAS MULTICAPA CON CAPA SUPERFICIAL DE POLIESTIRENO, cuyo contenido se incorpora aquí por referencia en su totalidad.

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere, de manera general, a películas retráctiles y, de manera más particular, a películas retráctiles multicapa orientadas que emplean poliestireno en al menos una capa superficial.

DESCRIPCION DEL ESTADO DE LA TECNICA

Las películas retráctiles representan un porcentaje significativo de las aplicaciones de etiquetado. Dentro de esta categoría, las etiquetas de alta contracción son el segmento de mayor crecimiento debido a la tendencia hacia empaques contorneados y las etiquetas de manga retráctil con gráficos de 360°. Existen dos categorías de etiquetas retráctiles: etiquetas roll-on-shrink-on (ROSO, por sus siglas en inglés) y etiquetas de manga. Las películas a partir de las cuales se forman las etiquetas ROSO se encogen principalmente en la dirección de la máquina (DM) y generalmente emplean películas de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) con niveles de contracción generalmente inferiores al 20 %. Las etiquetas de manga se unen con solvente dentro de un tubo y se colocan alrededor de un envase. Cuando se aplica calor, la etiqueta preferiblemente se contrae en la dirección que se extiende circunferencialmente alrededor del envase. Las etiquetas de manga se encogen principalmente en la dirección transversal (DT) de formación de la película.

Actualmente, las etiquetas de alta contracción se fabrican a partir de películas retráctiles DT (es decir, películas con contracción predominante en la dirección transversal de la formación de la película). Estas películas pueden proporcionar un 50% o más de contracción y usualmente están hechas de policloruro de vinilo (PVC), tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polietileno glicol (PETG), ácido poliláctico (PLA) o de poliestireno orientado (OPS).

Las películas de PVC y PETG son las películas retráctiles predominantes en Norteamérica. Estos polímeros contaminan el PET en los envases etiquetados y deben separarse en el proceso de reciclaje. Debido a que el PETG y el PET tienen características similares, no hay una manera elegante de segregarlos. Los recicladores y propietarios de marcas están interesados en preservar el valor del PET reciclado empleado en la fabricación de envases. Una etiqueta retráctil que flota en el agua permite una fácil separación de las botellas de PET y preserva la reciclabilidad del envase. Varias estructuras de etiquetas comerciales de la técnica anterior que emplean PVC, PET, PETG, PLA y OPS tienen densidades superiores a 1 g/cm^3 , lo que dificulta la separación de las etiquetas de los envases a los que están adheridas durante un proceso de reciclaje. En otras palabras, no son flotantes. Adicionalmente, hay presiones para evitar los envases de PVC debido a preocupaciones ambientales. El OPS ofrece un bajo costo y alta contracción, pero anterior a esta invención, la óptica y la rigidez no habían sido de la calidad deseada en las estructuras de la técnica anterior.

Las publicaciones representativas de la técnica anterior describen películas retráctiles multicapa que emplean poliestireno en al menos una capa superficial incluyen:

US 20150010740, cedida a Avery Dennison: Reivindica una película de cinco capas donde ambas capas superficiales incluyen un 90% de homopolímero de poliestireno y un 10 % de copolímero de bloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno. Cuando la superficie es un copolímero de bloque de estireno (SBC, por sus siglas en inglés), es una estructura de cinco capas en la que las capas de unión entre las capas centrales y superficiales son 100% de SEPS o una mezcla de LDPE (10%) y una poliolefina injertada de anhídrido maleico (90%). La composición central es 90% LDPE (una

mezcla de dos grados de LDPE) y 10% de copolímero de elastómero a base de propileno. Ambas películas con revestimientos de SBC, que fueron orientadas en la dirección DM, exhibieron un rendimiento de contracción DM muy pobre a 90°C, de 10% y 9% con las capas de unión 100% de SEPS y LDPE/poliolefina de anhídrido maleico, respectivamente. Este nivel de rendimiento de contracción es insuficiente para aplicaciones de etiquetas de alta contracción.

Patente estadounidense 5219666, cedida a WR Grace: Describe una película multicapa orientada con una capa central de polietileno de muy baja densidad y capas exteriores que comprenden un copolímero de estireno-butadieno. La película se fabrica mediante un proceso de película soplada con un estiramiento uniaxial muy bajo de 2,5:1 en la dirección de la máquina. En una estructura de cinco capas, se emplea copolímero de etileno-acetato de vinilo para las capas de unión. Estas películas se diseñaron principalmente para reemplazar las películas de PVC para envolver productos alimenticios en bandejas donde se podían formar sellos de placa caliente a 220°F (104°C), sin que la película se encogiera de forma inadecuada, o para etiquetas retráctiles donde se usaba una temperatura de contracción de 300°F (148,8°C). Estas películas no serían adecuadas para su uso para aplicaciones de etiquetas retráctiles para botellas de PET ni para aplicaciones de procesamiento en túneles de contracción por vapor.

US 8541077, cedida a Dow Global Technologies: Revela una estructura de película de cinco capas en la cual la capa central es un plastómero 100% de polipropileno. Las capas de revestimiento exterior son de homopolímero de poliestireno o una mezcla de homopolímero de poliestireno y copolímero de bloque de estireno-butadieno. Las capas de unión entre las capas centrales y superficiales son de un copolímero de tribloque elastomérico de estireno-etileno-co-propileno. Esta patente establece que las películas descritas muestran una contracción deseable bajo temperaturas normales de aplicación de etiquetas retráctiles (por ejemplo, de 110°C a 140°C para ROSO o de 110°C a 130°C para etiquetas de manga) en la orientación preferida (cuando se orientan a una temperatura de 120°C a 130°C) de 20 por ciento o más, preferiblemente de 30 por ciento o más, más preferiblemente de 40 por ciento o más, aún más preferiblemente de 50 por ciento o más, aún más preferiblemente de 60 por ciento o

más, aún más preferiblemente de 70 por ciento o más. A 105°C, el nivel de contracción descrito en la dirección de orientación de las películas generalmente está en el rango de < 20-35%. Estas películas no serían adecuadas para aplicaciones de etiquetas retráctiles para botellas de PET ni para aplicaciones de procesamiento en túneles de vapor.

US 20160107422, cedida a Seal Air: Describe una estructura de película de cinco capas en la que la capa base (central) es de un copolímero de etileno/alfa-olefina (LLDPE o VLDPE), solo o en combinación con un 20 % de copolímero de etileno-norborneno (COC) o con 10% de copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS). Las capas superficiales son de copolímeros de bloque de estireno-butadieno (SBC), copolímero de bloque de estireno-isopreno (SIS), SEBS, SEPS o polímeros SEP. Las capas intermedias o de enlace en todos los ejemplos son una combinación de 80-90% EMA y 10-20% SEBS.

US 7935401, cedida a Cryovac: Revela en todos los ejemplos películas que incluyen una capa base (central) que tiene polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o polietileno de muy baja densidad (VLDPE) junto con uno o más polímeros de etileno-norborneno (COC), y capas superficiales que incluyen 100% PETG.

US 8092920, cedida a Dow Global Technologies: Las películas se producen en un proceso de película soplada. La capa interna (central) tiene al menos un polímero de refuerzo seleccionado del grupo que consiste en LDPE, LLDPE, HDPE o mezclas de los mismos, copolímero al azar de polipropileno, copolímero de bloque de estireno-butadieno (SBS), poliestireno, copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) o copolímero de etileno-norborneno (COC). Las capas exteriores opuestas, que pueden ser iguales o diferentes, comprenden al menos una capa de LDPE, una de mezcla de LDPE y LLDPE, una de mezcla de LDPE y VLDPE, poliestireno, EVA, mezclas de EVA y LLDPE, COC, SBC o copolímeros aleatorios de polipropileno. Como se indica en los ejemplos, donde se utilizan capas superficiales de poliestireno, las películas están diseñadas para un rendimiento de contracción en la dirección de orientación máxima superior al 44%, a una temperatura de contracción superior a 120°C. Estas

películas no serían adecuadas para aplicaciones de etiquetas retráctiles de botellas de PET ni para aplicaciones de procesamiento en túneles de vapor.

US 20030068453, cedida a ExxonMobil: Las capas superficiales de las películas multicapa descritas son 100% de un copoliéster amorfo o son mezclas de copoliéster amorfo con plastómero injertado con ácido/acrilato. La capa central incluye polietileno, polipropileno y copolímeros de etileno y una o más alfa-olefinas. En todos los Ejemplos, la capa central es un copolímero de etileno-octeno, una mezcla de LLDPE (60 %) y copoliéster amorfo (40 %) o una mezcla de LLDPE (50 %) y copoliéster amorfo (50 %). En las estructuras de cinco capas, las capas de unión son una mezcla de LLDPE y plastómero de injerto de ácido/acrilato. Si bien las películas de esta invención divulgada se describen como diseñadas para su uso como una etiqueta de manga termoencogible, los datos de rendimiento de encogimiento se proporcionan solo a 121 °C y 7 minutos de exposición, y solo en dos de los cuatro Ejemplos. Logró un nivel de contracción del 45% y 52%, respectivamente. Esto sugiere fuertemente que estas películas no serían adecuadas para aplicaciones de etiquetas retráctiles de botellas de PET y aplicaciones de procesamiento en túnel de vapor donde se requieren altos niveles de contracción a niveles de temperatura que oscilan entre 80 y 95 °C y tiempos de residencia cortos.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a películas retráctiles orientadas multicapa que incluyen una capa central o base, al menos una capa exterior o superficial y, opcionalmente, al menos una capa intermedia (o capa de unión) entre la superficie y las capas base o central, estando dicha capa exterior en un lado de dicha capa base, caracterizado porque dicha capa exterior comprende al menos un copolímero de bloques de estireno-butadieno amorfo y dicho núcleo o capa base tiene un espesor mayor que dicha capa exterior e incluye al menos un copolímero o terpolímero del grupo que consiste en polipropileno terpolímeros; copolímeros al azar de propileno etileno y copolímeros al azar de propileno buteno-1 o combinaciones de los mismos. Entre los copolímeros de propileno, aquellos con un contenido de etileno de 4,0-7,0%

en peso del copolímero y con un contenido de buteno-1 de 7-22% en peso del copolímero son los más preferidos.

al menos un copolímero elastomérico de polipropileno,

al menos un copolímero de polibuteno-1,

y opcionalmente en la capa central de una estructura tanto de 3 capas como de 5 capas, al menos un copolímero del grupo que consiste en copolímeros tribloque de estireno-etileno/buteno-estireno, copolímeros tribloque de estireno-etileno/propileno-estireno, copolímeros tribloque de estireno-etileno copolímeros dibloque de buteno/buteno, copolímeros dibloque de estireno-etileno-propileno, copolímeros tetrabloque de estireno-etileno/propileno-estireno-etileno/propileno y combinaciones de dos o más de dichos copolímeros tetrabloque, tribloque y dibloque.

La al menos una capa intermedia entre la capa superficial del copolímero en bloque de estireno-butadieno amorfo y la capa central de poliolefina contiene terpolímero de polipropileno, copolímero al azar de propileno-etileno o copolímero al azar de propileno-buteno-1 y al menos un copolímero del grupo que consiste en estireno-etileno /copolímeros tribloque de buteno-estireno, copolímeros tribloque de estireno-etileno/propileno-estireno, copolímeros dibloque de estireno-etileno/buteno, copolímeros dibloque de estireno-etileno-propileno, copolímeros tetrabloque de estireno-etileno/propileno-estireno-etileno/propileno y combinaciones de dos o más de dichos copolímeros tetrabloque, tribloque y dibloque.

Estas películas son útiles para la fabricación de etiquetas, en particular etiquetas de manguito cosidas con solvente, que se encogen, cuando se calientan a temperaturas compatibles con el uso de un túnel de vapor para transferencia de calor, para adaptarse a la forma del recipiente. Las películas multicapa preferidas de esta invención tienen una densidad de menos de 1 g/cm³.

En modalidades preferidas de esta invención, la película retráctil multicapa incluye una capa exterior en cada uno de los lados opuestos de la capa central y, opcionalmente, una capa intermedia en cada lado de la capa central entre la capa central y cada capa exterior, caracterizada porque cada una de las capas superficiales incluyen al menos un

copolímero en bloque amorfo de estireno-butadieno y cada capa intermedia opcional incluye al menos un copolímero del grupo que consiste en copolímeros en tribloque de estireno-etileno/buteno-estireno, copolímeros en tribloque de estireno-etileno/propileno-estireno, copolímeros en tribloque de estireno-etileno/buteno-estireno, copolímeros en tribloque de estireno-etileno/propileno-estireno, copolímeros de dibloque de buteno, copolímeros de dibloque de estireno-etileno-propileno, copolímeros de tetrabloque de estireno-etileno/propileno-estireno-etileno/propileno y combinaciones de dos o más de dichos copolímeros de tetrabloque, tribloque y dibloque.

Preferiblemente, la composición de las capas superficiales en los lados opuestos del núcleo o capa base es de la misma composición; incluyendo al menos un copolímero de bloque de estireno-butadieno amorfo en el mismo.

La composición de la capa central o base en una estructura de cinco capas es la misma que se describió anteriormente, incluidos los componentes requeridos y opcionales especificados.

En determinadas modalidades, las películas retráctiles tienen una turbidez inferior al 7% aproximadamente. En determinadas modalidades, las películas retráctiles tienen una turbidez inferior al 6% aproximadamente. En determinadas modalidades, las películas retráctiles tienen una turbidez inferior a aproximadamente el 5%. En determinadas modalidades, las películas retráctiles tienen una turbidez inferior al 4% aproximadamente. En determinadas modalidades, las películas retráctiles tienen una turbidez inferior a aproximadamente el 3%. En determinadas modalidades, las películas retráctiles tienen una turbidez inferior a aproximadamente el 2%. En determinadas modalidades, las películas retráctiles tienen una turbidez inferior al 1 % aproximadamente. En las modalidades más preferidas, las películas retráctiles son transparentes y tienen una turbidez inferior al 6%. Sin embargo, las películas opacas que emplean un agente de vaciado y/o un agente de opacidad no vaciado están dentro del amplio alcance de esta invención. Sin embargo, las últimas modalidades sin vacíos generalmente tendrán una densidad superior a $0,95 \text{ g/cm}^3$ y pueden tener una densidad superior a 1.0 g/cm^3 .

En las modalidades preferidas de esta invención, la orientación predominante de la película de las películas retráctiles orientadas multicapa es en dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en dirección transversal superior al 50 %, y más preferentemente superior al 60 % a 95 °C.

En las modalidades más preferidas de esta invención, la capa base comprende un terpolímero de propileno-etileno-buteno, siendo el monómero predominante el propileno, el copolímero de polibuteno-1 en la capa base es un copolímero de polibuteno-1/etileno, siendo el monómero predominante el buteno-1. 1, y el copolímero elastomérico de polipropileno es un copolímero de propileno/etileno semicristalino que incluye más del 80% en peso de propileno.

En las modalidades más preferidas de esta invención, la película retráctil es una película de tres o cinco capas que incluye capas superficiales en lados opuestos de la capa central y en contacto con la misma en el caso de películas de tres capas o en contacto con capas de unión intermedias. entre la capa central y las capas superficiales en el caso de películas de cinco capas.

El solicitante ha descubierto que la combinación de terpolímero de polipropileno (con etileno y buteno) con copolímeros de polibuteno-1 (con etileno) y copolímeros elastoméricos de polipropileno (con etileno) y copolímeros en bloque de estireno con etileno/buteno o etileno/propileno cuando se utiliza en el núcleo o la base La estructura de una película multicapa con al menos una capa exterior que comprende al menos un copolímero de bloques de poliestireno-butadieno amorfo exhibe un equilibrio muy atractivo de propiedades y procesabilidad. Las películas y/o etiquetas fabricadas con estas películas tienen una gran rigidez, un encogimiento natural bajo junto con un encogimiento direccional a 95 °C superior al 50 %, turbidez inferior al 6 % (en modalidades translúcidas/transparentes) y una densidad inferior a 1,0 g/cm³. y una amplia ventana de procesamiento de orientación. Se prefieren películas retráctiles de baja densidad de menos de 1,0 g/cm³ para facilitar la separación fácil de las etiquetas retráctiles de los envases de PET durante el reciclaje después de su uso.

Además, las películas de esta invención que emplean capas superficiales de poliestireno tienen un punto de inicio de contracción más temprano y una respuesta de temperatura

más moderada (es decir, gradual) a la contracción en comparación con las películas de contracción que emplean capas superficiales formadas con copolímero de olefina cíclica y tereftalato de polietileno modificado con glicol. Una respuesta de temperatura moderada y tensiones de contracción moderadas logradas en las películas retráctiles de esta invención son altamente deseables en muchas aplicaciones de películas retráctiles, ya que se proporciona un mejor control sobre el proceso de etiquetado, resulta una aplicación de etiquetas de mayor calidad y hay una tendencia reducida de la etiqueta. contracción colapsando contenedores de paredes delgadas.

La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa que incluye una capa exterior y una capa central, estando dicha capa exterior en un lado de dicha capa base, en la que dicha capa exterior comprende al menos un copolímero de bloque de estireno-butadieno amorfo y dicha capa central tiene un espesor mayor que dicha capa superficial e incluye, al menos, un copolímero o terpolímero de polipropileno seleccionado del grupo que consiste en terpolímeros de polipropileno con etileno y buteno-1, copolímeros de propileno-etileno, copolímeros de propileno-buteno-1 y combinaciones de los mismos; al menos un copolímero de polibuteno-1; al menos un copolímero elastomérico de polipropileno; al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de tetrabloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno-etileno-co-propileno, copolímeros de tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, copolímeros de tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno copolímeros, copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-propileno y combinaciones de los mismos; opcionalmente, al menos una resina de hidrocarburo hidrogenado alifático; opcionalmente, un agente de opacidad no vaciado y/o un agente de vaciado; opcionalmente, recuperar polímero, opcionalmente en el que dicha película está tratada con corona. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que el copolímero o terpolímero de polipropileno en la capa central es un copolímero de propileno-etileno en el que el monómero predominante es el propileno, o un terpolímero de propileno-etileno-buteno en el que el monómero predominante es el propileno, dicho polibuteno- 1 copolímero en la capa base que es un copolímero de polibuteno-1/etileno, siendo el monómero predominante buteno-1, siendo dicho

copolímero elastomérico de polipropileno un copolímero semicristalino de propileno/etileno que incluye más del 80% en peso de propileno. La invención proporciona una película retráctil orientada de múltiples capas en la que dicha capa central incluye además una resina dura en su interior. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa que incluye una segunda capa exterior en un lado de dicha capa base opuesto a dicho lado de dicha capa base, donde cada una de dichas capas exteriores incluye al menos un copolímero de bloque de estireno-butadieno amorfo. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa que incluye una segunda capa exterior en un lado de dicha capa base opuesto a dicho lado uno de dicha capa base, siendo dichas capas exteriores en cada lado de dicha capa base de la misma composición, en donde dichas capas exteriores incluyen al menos un copolímero de bloques de estireno-butadieno amorfo. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa que incluye una segunda capa exterior en un lado de dicha capa base opuesto a dicho lado de dicha capa base, siendo dicha segunda capa exterior de una composición diferente de dicha capa exterior en dicho lado uno de dicha base. capa. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa que incluye una segunda capa exterior en un lado de dicha capa base opuesto a dicho lado de dicha capa base, donde dicha segunda capa exterior incluye un copolímero de olefina cíclica. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película tiene una densidad inferior a 1 g/cm^3 . La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 6%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la orientación predominante de la película es en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 50% a 95 °C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la orientación predominante de la película es en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 60% a 95 °C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la película está orientada uniaxialmente en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 50% a 95 °C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película retráctil es una película de tres capas que incluye una segunda capa exterior en el lado de la capa

base opuesto a dicho lado de dicha capa base. La invención proporciona una película retráctil orientada de múltiples capas, siendo las capas superficiales y la capa base las únicas capas de dicha película. La invención proporciona una película retráctil orientada de múltiples capas en la que se incluye un agente de formación de vacío en una o más de la capa superficial y la capa base, estando dicha película retráctil orientada biaxialmente. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que se incluye un agente de formación de vacío en una o más de la capa superficial y la capa base, estando dicha película retráctil orientada uniaxialmente.

La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa que comprende: A) una capa central que comprende: i) al menos un copolímero o terpolímero de polipropileno seleccionado del grupo que consiste en terpolímeros de polipropileno con etileno y buteno-1, copolímeros de propileno-etileno, propileno-buteno-1 copolímeros y combinaciones de los mismos, ii) al menos un copolímero de polibuteno-1, iii) al menos un copolímero elastomérico de polipropileno, y iv) al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en estireno-etileno-co-propileno, estireno-etileno-co -tetrabloque de propileno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-propileno y combinaciones de los mismos ; B) al menos una capa exterior en un lado de dicha capa central; y en el que dicha al menos una capa exterior comprende al menos un copolímero de bloque de estireno-butadieno amorfo, y en el que dicha capa central tiene un espesor mayor que dicha al menos una capa o capas exteriores, opcionalmente en el que dicha película está tratada con corona. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha al menos una capa superficial comprende una mezcla amorfa de copolímero de bloques de estireno-butadieno. La invención proporciona una película retráctil orientada de múltiples capas en la que dicha capa central comprende: alrededor del 36% a alrededor del 40% de copolímero o terpolímero de polipropileno seleccionado del grupo que consiste en terpolímeros de polipropileno con etileno y buteno-1, copolímeros de propileno-etileno, copolímeros de propileno-buteno-1 y combinaciones de los mismos, alrededor del 20 % a alrededor del 27 % de copolímero de polibuteno-1, alrededor del 20 % a alrededor

del 33 % de copolímero elastomérico de polipropileno, alrededor del 0 % a alrededor del 20 % de polímero seleccionado del grupo que consiste en estireno-etileno-co-buteno-estireno copolímeros tribloque, copolímeros tribloque estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímeros dibloque estireno-etileno-co-buteno y copolímeros dibloque estireno-etileno-co-propileno y combinaciones de los mismos. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa que comprende una segunda capa exterior en un lado de dicha capa central opuesto a dicho lado de dicha capa central, en el que cada una de dichas capas exteriores incluye al menos un copolímero de bloque de estireno-butadieno amorfo. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa que comprende una segunda capa exterior en un lado de dicha capa central opuesto a dicho lado uno de dicha capa central, siendo dichas capas exteriores en cada lado de dicha capa central de la misma composición, en donde dichas capas exteriores incluyen al menos un copolímero de bloques de estireno-butadieno amorfo. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película tiene una densidad inferior a 1 g/cm^3 . La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior a aproximadamente el 3%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior a aproximadamente el 2%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la orientación predominante de la película es en dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en dirección transversal superior al 50% a 95°C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la orientación predominante de la película es en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 60% a 95°C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película está orientada uniaxialmente en dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en dirección transversal superior al 50% a 95°C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película retráctil es una película de tres capas que comprende una segunda capa exterior en el lado de la capa central opuesto a dicho lado de dicha capa central. La invención proporciona una película retráctil orientada de múltiples capas, siendo las capas superficiales y la capa central las únicas capas de dicha película.

La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa que comprende: A) una capa central que comprende: i) al menos un copolímero o terpolímero de polipropileno seleccionado del grupo que consiste en terpolímeros de polipropileno con etileno y buteno-1, copolímeros de propileno-etileno, propileno-buteno-1 copolímeros y combinaciones de los mismos, ii) al menos un copolímero de polibuteno-1, iii) al menos un copolímero elastomérico de polipropileno, y iv) opcionalmente, al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en estireno-etileno-co-propileno-etileno -tetrabloque de copropileno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-buteno-etileno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-propileno-etileno, copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-propileno y combinaciones de los mismos; B) al menos una capa exterior que está dispuesta sobre un lado de dicha capa central; y en el que dicha capa exterior comprende al menos un copolímero de bloque de estireno-butadieno amorfo, y uno o más polímeros con alto contenido de estireno del grupo que consiste en copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-buteno-etileno, estireno-etileno-co-propileno-etileno copolímeros tribloque, copolímeros dibloque estireno-etileno-cobuteno y copolímeros dibloque estireno-etileno-copropileno, en los que dicha capa central tiene un grosor mayor que dicha al menos una capa o capas exteriores, opcionalmente en el que dicha película está tratada con corona. La invención proporciona una película retráctil orientada de múltiples capas en la que dicha capa central comprende: alrededor del 36% a alrededor del 40% de copolímero o terpolímero de polipropileno seleccionado del grupo que consiste en terpolímeros de polipropileno con etileno y buteno-1, copolímeros de propileno-etileno, copolímeros de propileno-buteno-1 y combinaciones de los mismos, alrededor del 20 % a alrededor del 27 % de copolímero de polibuteno-1, alrededor del 20 % a alrededor del 33 % de copolímero elastomérico de polipropileno, alrededor del 0 % a alrededor del 20 % de polímero seleccionado del grupo que consiste en estireno-etileno-co-buteno-etileno copolímeros tribloque, copolímeros tribloque estireno-etileno-co-propileno-etileno, copolímeros dibloque estireno-etileno-co-buteno y copolímeros dibloque estireno-etileno-co-propileno y combinaciones de los mismos. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha al menos una capa exterior comprende: alrededor del 80 % - alrededor del 99 % de copolímero de bloque de

estireno-butadieno amorfo, alrededor del 1 % - alrededor del 20 % de polímeros con alto contenido de estireno seleccionados del grupo que consiste en estireno-copolímeros tribloque de etileno-co-buteno-estireno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-propileno. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película tiene una densidad inferior a 1 g/cm^3 . La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 3%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 2%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 1%. La invención proporciona una película retráctil orientada de múltiples capas, siendo las capas superficiales y la capa central las únicas capas de dicha película. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la orientación predominante de la película es en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 50% a 95°C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la orientación predominante de la película es en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 60% a 95 °C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la película está orientada uniaxialmente en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 50% a 95 °C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película retráctil es una película de tres capas que comprende una segunda capa exterior en el lado de la capa central opuesto a dicho lado de dicha capa central. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película retráctil es una película de tres capas que comprende una segunda capa exterior en el lado de la capa central opuesto a dicho lado de dicha capa central, en el que dicha segunda capa exterior tiene una composición idéntica a dicha primera capa superficial.

La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa que comprende: A) una capa central que comprende: i) al menos un copolímero o terpolímero de polipropileno seleccionado del grupo que consiste en terpolímeros de

polipropileno con etileno y buteno-1, copolímeros de propileno-etileno, propileno-buteno-1 copolímeros y combinaciones de los mismos, ii) al menos un copolímero de polibuteno-1, iii) al menos un copolímero elastomérico de polipropileno, y iv) opcionalmente, al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en estireno-etileno-co-propileno-etileno -tetrabloque de copropileno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-buteno-etileno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-propileno-etileno, copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-propileno y combinaciones de los mismos; v) al menos una resina de hidrocarburo hidrogenado alifático; B) al menos una capa exterior que está dispuesta sobre un lado de dicha capa central; y en el que dicha al menos capa superficial comprende al menos un copolímero en bloque amorfo de estireno-butadieno, y uno o más polímeros con alto contenido de estireno del grupo que consiste en copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-buteno-etileno, estireno-etileno-co-propileno -copolímeros de tres bloques de estireno, copolímeros de dos bloques de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros de dos bloques de estireno-etileno-co-propileno, y en los que dicha capa central tiene un grosor mayor que dicha al menos una capa o capas superficiales, opcionalmente en los que dicha película es tratamiento corona.

La invención proporciona una película retráctil orientada de múltiples capas en la que dicha al menos capa central comprende: alrededor del 30 % a alrededor del 40 % de copolímero o terpolímero de polipropileno seleccionado del grupo que consiste en terpolímeros de polipropileno con etileno y buteno-1, copolímeros de propileno-etileno, propileno-buteno-1 copolímeros y combinaciones de los mismos, alrededor del 20 % a alrededor del 27 % de copolímero de polibuteno-1, alrededor del 20 % a alrededor del 33 % de copolímero elastomérico de polipropileno, alrededor del 0 % a alrededor del 20 % de polímero seleccionado del grupo que consiste en estireno-etileno-copropileno -tetrabloque de estireno-etileno-co-propileno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-buteno-etileno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-propileno-etileno, copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros de estireno-etileno-co- copolímeros dibloque de propileno y combinaciones de los mismos; de aproximadamente 1 a aproximadamente 12% de resina de hidrocarburo

hidrogenado alifático. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha al menos una capa superficial comprende: alrededor del 80 % - alrededor del 100 % de copolímero de bloque de estireno-butadieno amorfo, alrededor del 0 % - alrededor del 20 % de polímeros con alto contenido de estireno seleccionados del grupo que consiste en estireno- copolímeros tribloque de etileno-co-buteno-estireno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-propileno. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película tiene una densidad inferior a 1 g/cm³. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 7%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 6%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película retráctil es una película de tres capas que comprende una segunda capa exterior en el lado de la capa central opuesto a dicho lado de dicha capa central. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película retráctil es una película de tres capas que comprende una segunda capa exterior en el lado de la capa central opuesto a dicho lado de dicha capa central, en el que dicha segunda capa exterior tiene una composición idéntica a dicha primera capa superficial. La invención proporciona una película retráctil orientada de múltiples capas, siendo las capas superficiales y la capa central las únicas capas de dicha película. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la orientación predominante de la película es en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 50% a 95 °C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la orientación predominante de la película es en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 60% a 95 °C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la película está orientada uniaxialmente en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 50% a 95°C.

La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa que comprende: A) una capa central que comprende: i) al menos un copolímero o terpolímero de polipropileno seleccionado del grupo que consiste en terpolímeros de polipropileno con etileno y buteno-1, copolímeros de propileno-etileno, propileno-buteno-1 copolímeros y combinaciones de los mismos, ii) al menos un copolímero de polibuteno-1, iii) al menos un copolímero elastomérico de polipropileno, iv) polímero recuperado, y v) opcionalmente, un agente de opacidad no vaciado y/o un agente de vaciado; B) al menos una capa exterior que está en un lado de dicha capa central; y en el que dicha capa exterior comprende al menos un copolímero de bloque de estireno-butadieno amorfo, y en el que dicha capa central tiene un grosor mayor que dicha al menos una capa o capas exteriores. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha capa central comprende: alrededor del 20 % a alrededor del 35 % de copolímero o terpolímero de polipropileno seleccionado del grupo que consiste en terpolímeros de polipropileno con etileno y buteno-1, propileno-etileno, copolímeros, propileno-buteno-1 copolímeros y combinaciones de los mismos, del 10 % al 25 % de copolímero de polibuteno-1, del 10 % al 30 % de copolímero elastomérico de polipropileno, del 10 % al 60 % de polímero recuperado, del 0 % al 10 % de concentrado de TiO_2 a base de polietileno. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha al menos una capa superficial comprende: alrededor del 80 % - alrededor del 100 % de copolímero de bloque de estireno-butadieno amorfo, alrededor del 0 % - alrededor del 20 % de polímeros con alto contenido de estireno seleccionados del grupo que consiste en estireno- copolímeros tribloque de etileno-co-buteno-estireno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-propileno. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que el polímero recuperado se selecciona del grupo que consiste en Terpolímero, copolímero de buteno-etileno, elastómero a base de propileno, copolímero de bloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, copolímero de bloque de estireno-butadieno y combinaciones de los mismos. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película tiene una densidad inferior a 1 g/cm^3 . La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 6%. La invención proporciona

una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 5%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 3%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la orientación predominante de la película es en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 50% a 95°C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la orientación predominante de la película es en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 60% a 95°C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la película está orientada uniaxialmente en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 50% a 95°C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película retráctil es una película de tres capas que comprende una segunda capa exterior en el lado de la capa central opuesto a dicho lado de dicha capa central. La invención proporciona una película retráctil orientada de múltiples capas en la que dicha película retráctil es una película de tres capas que comprende una segunda capa superficial en el lado de la capa central opuesto a dicho primer lado de dicha capa central, en el que dicha segunda capa superficial tiene una composición idéntica a dicha primera capa superficial. La invención proporciona una película retráctil orientada de múltiples capas, siendo las capas superficiales y la capa central las únicas capas de dicha película.

La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa que comprende: A) una capa central que comprende: i) al menos un copolímero o terpolímero de polipropileno seleccionado del grupo que consiste en terpolímeros de polipropileno con etileno y buteno-1, copolímeros de propileno-etileno, propileno-buteno-1 copolímeros y combinaciones de los mismos, ii) al menos un copolímero de polibuteno-1, iii) al menos un copolímero elastomérico de polipropileno, y iv) opcionalmente, al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en estireno-etileno-co-propileno-estireno-etileno -tetrabloque de copropileno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-buteno y

copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-propileno y combinaciones de los mismos; v) opcionalmente, al menos una resina de hidrocarburo hidrogenado alifático; B) una primera capa exterior que está dispuesta sobre un lado de dicha capa central; y en el que dicha primera capa exterior comprende al menos un copolímero en bloque de estireno-butadieno amorfo, y uno o más polímeros con alto contenido de estireno del grupo que consiste en copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, estireno-etileno-co-propileno- copolímeros de tres bloques de estireno, copolímeros de dos bloques de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros de dos bloques de estireno-etileno-co-propileno, C) una segunda capa superficial que está dispuesta en el lado opuesto de la capa central de dicha primera capa superficial, en la que dicha segunda la capa exterior comprende al menos un copolímero de olefina cíclica; en el que dicha capa central tiene un grosor mayor que dicha al menos una capa o capas exteriores. La invención proporciona una película retráctil orientada de múltiples capas en la que dicha capa central comprende: alrededor del 30% a alrededor del 40% de copolímero o terpolímero de polipropileno seleccionado del grupo que consiste en terpolímeros de polipropileno con etileno y buteno-1, copolímeros de propileno-etileno, copolímeros de propileno-buteno-1 y combinaciones de los mismos, alrededor del 20% a alrededor del 27% de copolímero de polibuteno-1, alrededor del 20% a alrededor del 33% de copolímero elastomérico de polipropileno, alrededor del 0% a alrededor del 20% de polímero seleccionado del grupo que consiste en estireno-etileno-co-propileno-estireno-tetrabloque de etileno-co-propileno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros dibloque de estireno-etileno-copropileno copolímeros y combinaciones de los mismos, aproximadamente 0% a aproximadamente 12% de resina de hidrocarburo hidrogenado alifático.

La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha primera capa exterior comprende: alrededor del 80 % - alrededor del 100 % de copolímero de bloque de estireno-butadieno amorfo, alrededor del 0 % - alrededor del 20 % de polímeros con alto contenido de estireno seleccionados del grupo que consiste en estireno-etileno- copolímeros tribloque de cobuteno-estireno, copolímeros tribloque

de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-propileno. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha segunda capa exterior comprende una mezcla de copolímero de olefina cíclica. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película tiene una densidad inferior a 1 g/cm^3 . La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 3%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 2%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 1%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la orientación predominante de la película es en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 50% a 95 °C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la orientación predominante de la película es en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 60% a 95 °C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la película está orientada uniaxialmente en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 50% a 95 °C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película retráctil es una película de tres capas que comprende una segunda capa exterior en el lado de la capa central opuesto a dicho lado de dicha capa central. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dichas capas superficiales y la capa central son las únicas capas de dicha película.

La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa que comprende: A) una primera capa superficial que está dispuesta sobre un lado de dicha capa central; y en el que dicha primera capa superficial comprende al menos un copolímero en bloque de estireno-butadieno amorfo, y opcionalmente uno o más polímeros con alto contenido de estireno del grupo que consiste en copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, estireno-etileno-co-propileno - copolímeros de tres bloques de estireno, copolímeros de dos bloques de estireno-

etileno-co-buteno y copolímeros de dos bloques de estireno-etileno-co-propileno; B) una capa intermedia entre dicha primera capa exterior y dicha capa central, comprendiendo dicha capa intermedia una mezcla de uno o más polímeros seleccionados del grupo que consiste en copolímero tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, estireno-etileno-co- copolímero tribloque de propileno-estireno, copolímero dibloque de estireno-etileno-co-buteno, copolímero dibloque de estireno-etileno-co-propileno y al menos uno o más terpolímeros o copolímeros de polipropileno; C) una capa central que comprende: i) al menos un copolímero o terpolímero de polipropileno seleccionado del grupo que consiste en terpolímeros de polipropileno con etileno y buteno-1, copolímeros de propileno-etileno, copolímeros de propileno-buteno-1 y combinaciones de los mismos, ii) al menos uno copolímero de polibuteno-1, iii) opcionalmente, al menos un copolímero elastomérico de polipropileno, y iv) opcionalmente, al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en tetrabloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno-etileno-co-propileno, estireno- copolímeros tribloque de etileno-co-buteno-estireno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-propileno y combinaciones de los mismos; v) opcionalmente, al menos una resina de hidrocarburo hidrogenado alifático; D) una capa intermedia que comprende una mezcla de uno o más polímeros del grupo que consiste en copolímero tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, copolímero tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, dibloque de estireno-etileno-co-buteno copolímero, copolímero dibloque de estireno-etileno-co-propileno y al menos uno o más terpolímeros o copolímeros de polipropileno, E) una segunda capa superficial que está dispuesta en el lado opuesto de la capa central de dicha primera capa superficial, en la que dicha segunda capa superficial comprende al menos un copolímero en bloque de estireno-butadieno amorfo, y opcionalmente uno o más polímeros con alto contenido de estireno del grupo que consiste en copolímeros en tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, copolímeros en tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímeros en tribloque de estireno -copolímeros dibloque de etileno-co-buteno y copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-propileno; en el que dicha capa central tiene un grosor mayor que dicha al menos una capa o capas exteriores. La invención proporciona una película retráctil orientada de

múltiples capas en la que dicha capa central comprende: alrededor del 30 % a alrededor del 40 % de copolímero o terpolímero de polipropileno seleccionado del grupo que consiste en terpolímeros de polipropileno con etileno y buteno-1, copolímeros de propileno-etileno, copolímeros de propileno-buteno-1 y combinaciones de los mismos; del 20% al 27% de copolímero de polibuteno-1; del 20% al 33% de copolímero elastomérico de polipropileno; alrededor de 0% a alrededor de 20% de polímero seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de tetrabloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno-etileno-co-propileno, copolímeros de tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, copolímeros de estireno-etileno-co-propileno- copolímeros de tribloque de estireno, copolímeros de dibloque de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros de dibloque de estireno-etileno-co-propileno y combinaciones de los mismos; de aproximadamente 0% a aproximadamente 12% de resina de hidrocarburo hidrogenado alifático. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha primera capa exterior comprende: alrededor del 80 % - alrededor del 100 % de copolímero de bloque de estireno-butadieno amorfo, alrededor del 0 % - alrededor del 20 % de polímeros con alto contenido de estireno seleccionados del grupo que consiste en estireno-etileno- copolímeros tribloque de co-buteno-estireno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-propileno. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha capa intermedia comprende: entre un 60 % y un 95 % de una mezcla de uno o más polímeros del grupo que consiste en copolímero tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, estireno-etileno- copolímero tribloque de copropileno-estireno, copolímero dibloque de estireno-etileno-cobuteno, copolímero dibloque de estireno-etileno-copropileno; y de aproximadamente un 5% a aproximadamente un 40% de al menos uno o más terpolímeros o copolímeros de polipropileno. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha segunda capa superficial comprende: alrededor del 80 % - alrededor del 100 % de copolímero de bloque de estireno-butadieno amorfo, alrededor del 0 % - alrededor del 20 % de polímeros con alto contenido de estireno seleccionados del grupo que consiste en estireno-etileno- copolímeros tribloque de co-buteno-estireno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-

buteno y copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-propileno. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película tiene una densidad inferior a 1 g/cm^3 . La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 3%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 2%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 1%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la orientación predominante de la película es en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 50% a 95 °C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la orientación predominante de la película es en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 60% a 95 °C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la película está orientada uniaxialmente en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 50% a 95°C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa que comprende: A) una primera capa superficial que está dispuesta sobre un lado de dicha capa central; y en el que dicha primera capa superficial comprende al menos un copolímero en bloque de estireno-butadieno amorfo, y opcionalmente uno o más polímeros con alto contenido de estireno del grupo que consiste en copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, estireno-etileno-co-propileno -copolímeros de tres bloques de estireno, copolímeros de dos bloques de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros de dos bloques de estireno-etileno-co-propileno; B) una capa intermedia entre dicha primera capa exterior y dicha capa central, comprendiendo dicha capa intermedia una mezcla de uno o más polímeros seleccionados del grupo que consiste en copolímero tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, estireno-etileno-co- copolímero tribloque de propileno-estireno, copolímero dibloque de estireno-etileno-co-buteno, copolímero dibloque de estireno-etileno-co-propileno y al menos uno o más terpolímeros o copolímeros de polipropileno; C) una capa central que comprende: i) al menos un copolímero o terpolímero de polipropileno seleccionado del grupo que consiste en terpolímeros de polipropileno con etileno y buteno-1, copolímeros de propileno etileno, copolímeros de

propileno buteno-1 y combinaciones de los mismos, ii) al menos uno copolímero de polibuteno-1, iii) al menos un copolímero elastomérico de polipropileno, y iv) polímero recuperado; v) opcionalmente, un agente de opacidad no vaciado y/o un agente de vaciado; D) una capa intermedia que comprende una mezcla de uno o más polímeros del grupo que consiste en copolímero tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, copolímero tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, dibloque de estireno-etileno-co-buteno copolímero, copolímero dibloque de estireno-etileno-co-propileno y al menos uno o más terpolímeros o copolímeros de polipropileno, E) una segunda capa superficial que está dispuesta en el lado opuesto de la capa central de dicha primera capa superficial, en la que dicha segunda capa superficial comprende al menos un copolímero en bloque de estireno-butadieno amorfo, y opcionalmente uno o más polímeros con alto contenido de estireno del grupo que consiste en copolímeros en tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, copolímeros en tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímeros en tribloque de estireno -copolímeros dibloque de etileno-co-buteno y copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-propileno; en el que dicha capa central tiene un grosor mayor que dicha al menos una capa o capas exteriores. La invención proporciona una película retráctil orientada de múltiples capas en la que dicha capa central comprende: alrededor del 30 % a alrededor del 40 % de copolímero o terpolímero de polipropileno seleccionado del grupo que consiste en terpolímeros de polipropileno con etileno y buteno-1, copolímeros de propileno-etileno, copolímeros de propileno-buteno-1 y combinaciones de los mismos; del 20% al 27% de copolímero de polibuteno-1; del 20% al 33% de copolímero elastomérico de polipropileno; del 10% al 60% de polímero recuperado; aproximadamente 0% a aproximadamente 10% de concentrado de TiO_2 basado en polietileno. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que el polímero recuperado se selecciona del grupo que consiste en Terpolímero, copolímero de buteno-etileno, elastómero a base de propileno, copolímero de bloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, copolímero de bloque de estireno-butadieno y combinaciones de los mismos. La invención proporciona una película retráctil orientada de múltiples capas en la que dicha primera capa superficial comprende: alrededor del 80% - alrededor del 100% de copolímero de bloques de estireno-butadieno amorfo; de un 0 % a un 20 % de polímeros con alto contenido de estireno seleccionados del grupo

que consiste en copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-propileno. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha capa intermedia comprende: entre un 60 % y un 95 % de una mezcla de uno o más polímeros del grupo que consiste en copolímero tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, estireno-etileno- copolímero tribloque de copropileno-estireno, copolímero dibloque de estireno-etileno-cobuteno, copolímero dibloque de estireno-etileno-copropileno; y de aproximadamente un 5% a aproximadamente un 40% de al menos uno o más terpolímeros o copolímeros de polipropileno. La invención proporciona una película retráctil orientada de múltiples capas en la que dicha segunda capa superficial comprende: alrededor del 80% - alrededor del 100% de copolímero de bloques de estireno-butadieno amorfo; alrededor del 0 % - alrededor del 20 % de polímeros con alto contenido de estireno seleccionados del grupo que consiste en copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-propileno. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película tiene una densidad inferior a 1 g/cm³. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 3%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 2%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa caracterizada por tener una turbidez inferior al 1%. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la orientación predominante de la película es en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 50% a 95°C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la orientación predominante de la película es en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal superior al 60% a 95°C. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la película está orientada uniaxialmente en la dirección transversal, teniendo dicha película un nivel de contracción en la dirección transversal

superior al 50% a 95°C. La invención proporciona un método para fabricar la película retráctil orientada de múltiples capas como se describe en este documento.

La invención proporciona un proceso para unir una película retráctil a base de poliolefina, comprendiendo el proceso: proporcionar una película retráctil a base de poliolefina que comprende dos capas superficiales, donde al menos una capa superficial comprende al menos un copolímero de estireno; formar un manguito con dicha película retráctil a base de poliolefina; proporcionar un disolvente de costura que comprende: al menos un componente de terpeno; al menos un componente de éter seleccionado del grupo que consiste en un éter de cadena lineal, un éter de cadena ramificada, un éter cíclico, un éter cíclico sustituido, un diéter cíclico, un diéter cíclico sustituido y combinaciones de los mismos; y al menos un componente de cetona seleccionado del grupo que consiste en una cetona de cadena lineal, una cetona de cadena ramificada, una cetona cíclica, una cetona cíclica sustituida y combinaciones de los mismos; aplicando el solvente de costura, formando así una costura. La invención proporciona un solvente de costura que comprende: aproximadamente 40% a aproximadamente 60% de al menos un terpeno; de un 20% a un 40% de al menos un componente de éter; de un 10% a un 40% de al menos un componente de cetona. La invención proporciona un proceso en el que dicho solvente de costura comprende alfa-pineno como al menos un componente de terpeno. La invención proporciona un proceso en el que dicho disolvente de costura comprende alfa-pineno, ciclohexanona y 1,3-dioxolano.

Definiciones y descripción de los métodos de prueba

A menos que se especifique lo contrario, los siguientes términos tendrán los significados especificados que se establecen a continuación:

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

"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" o "terpolímero de polipropileno" significa un terpolímero de propileno, etileno, buteno en el que el propileno es la unidad de monómero predominante en peso.

"Copolímero de propileno etileno" o "copolímero de polipropileno etileno" y "copolímero de propileno buteno-1" o "copolímero de polipropileno-1 buteno" significa propileno etileno o copolímero de propileno buteno-1 en el que el propileno es la unidad de monómero predominante en peso.

"Homopolímero de polipropileno": incluye, además de un homopolímero, un copolímero de polipropileno y 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 "minialeatorios". " copolímeros y tienen un porcentaje de etileno, en peso del copolímero, de 1% o menos.

"MFR" se mide de acuerdo con ASTM D1238. La temperatura en °C y el peso aplicado en kg se reportan en el formato MFR (temperatura/peso), es decir, MFR (230/2.16).

Las propiedades térmicas han sido determinadas por "DSC" o calorimetría diferencial de barrido, tomando la temperatura de fusión del 2º calentamiento y la temperatura de cristalización utilizando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 K/min entre -50 y 250°C.

El "porcentaje de contracción" en referencia a la contracción de una película o una etiqueta formada a partir de dicha película se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\frac{(\text{Dimensión anterior a contracción} - \text{Dimensión tras contracción})}{\text{Dimensión anterior a contracción}} \times 100$$

La "turbidez" se informa como un porcentaje y se determina de acuerdo con el método de prueba ASTM D1003.

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

La “rigidez a la flexión”, mide la rigidez o la resistencia a la flexión de las películas plásticas usando un MTS/Sintech Q-Test Modelo QT-5 o un instrumento similar, una celda de carga de 2N (200 g), un estribo de forma triangular unido a la celda de carga y un accesorio de sujeción 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 de entre 1 y 4 pulgadas. La velocidad de la cruceta es de 12 pulgadas/min con la fuerza de compresión máxima requerida para doblar la muestra de película en el centro del arco que se está midiendo. Los resultados se informan en 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. “Brillo interior” se refiere al brillo de la superficie interior del cilindro de laminación producido y “brillo exterior” se refiere al brillo de la superficie exterior del cilindro de laminación producido.

La opacidad de la película o etiqueta formada a partir de la misma se determina de acuerdo con el método de prueba TAPPI T425.

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

La “rigidez Gurley DM” de la película o etiqueta formada a partir de la misma se determinó de acuerdo con el método de prueba ASTM D6125.

“Bloqueo” es una prueba para determinar la tendencia de dos capas o láminas de una película a formar bloques o apilarse, que se ponen en contacto a alta presión como se espera que ocurra durante el bobinado, manipulación, envío o almacenamiento. Este método consiste en colocar dos láminas de película en las superficies juntas en una plantilla con las superficies interior contra exterior y aplicando 150 psi de compresión durante 24 horas a temperatura ambiente o 3 horas a 35 °C, y luego determinando la fuerza requerida para separarlas. Los valores promedio de pico y pelado se reportan en gramos/pulgada de ancho.

“Punción de aguja” mide la resistencia a la perforación de películas plásticas utilizando un MTS/Sintech Q-Test Modelo QT-5 o un instrumento similar, una celda de carga de 250 N (50 lb.), un adaptador de prueba de resistencia a la perforación en la mandíbula inferior y un medidor de 1 pulgada. sujeción de la muestra en la celda de carga superior. La velocidad de la cruceta es de 12 pulgadas/min con la fuerza requerida para perforar la muestra de película que se está midiendo. Los resultados se reportan como gramos de fuerza.

El "espesor medido" se determina microtomizando la sección transversal de una rebanada delgada de la película y observando la sección transversal bajo un microscopio electrónico de barrido con una escala de imagen calibrada para determinar los espesores de capa individuales de la película multicapa.

La “tensión de contracción DT” de la película o etiqueta formada a partir de la misma se determina de acuerdo con el método de prueba ASTM D2838.

La “contracción de DM y DT” se determina en aceite caliente en función de la temperatura de acuerdo con el método de prueba ASTM D1204.

El "encogimiento natural" de la película es el % de contracción sin restricciones de una muestra de película después de la exposición a una temperatura prescrita durante un período de tiempo definido. Como se describe en los siguientes Ejemplos, se cortan del rollo hojas de mano de muestra, normalmente de 8,5 pulgadas (21,6 cm) por 11 pulgadas (27,9 cm) en la dirección DT. La muestra se coloca sin restricciones en un horno de aire caliente ajustado a las temperaturas prescritas (típicamente 30 °C, 35 °C, 40 °C y 45 °C) durante 24 horas. Las dimensiones de la muestra en la dirección DM y DT se miden antes y después de la exposición al calor y el porcentaje de contracción se calcula a partir del cambio en las dimensiones medidas.

El “coeficiente de fricción (CDF) a temperatura ambiente (TA)” de la película o etiqueta formada a partir de la misma se determina de acuerdo con el método de ensayo ASTM D1894.

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

"Uniaxial" al especificar la dirección de orientación de las películas de esta invención se refiere a películas en las que la relación de estirado en una dirección (MD o TD) es inferior a 1,4x y la relación de estirado en la dirección opuesta u ortogonal es superior a 2,0 X. En una película de este tipo, la dirección de orientación uniaxial es la dirección en la que la película se estira más de 2,0x.

"Biaxial" al especificar la dirección de orientación de las películas de esta invención se refiere a películas en las que la relación de estirado tanto en la dirección MD como en la TD es superior a 2,0x.

“Espesor calculado (μm) = $702,538 / (\text{rendimiento} * \text{densidad})$, donde las unidades de rendimiento son pulg²/lb. y las unidades de densidad son g/cm³.

Tal como se usa en el presente documento, el término "recuperar" se refiere a los residuos de película recuperados generados durante el proceso de fabricación como resultado del recorte de bordes o película fuera de especificación que se consolida (a menudo mediante peletización y homogeneización por fusión) y se vuelve a incorporar en una o más capas de la película.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un gráfico que muestra el perfil de contracción en dirección transversal con la temperatura;

La Figura 2 es un gráfico que muestra el encogimiento en la dirección transversal a varias temperaturas en relación con la densidad de la película;

La Figura 3 es un gráfico que muestra la rigidez de Gurley y la flexión en función del espesor de la película;

La Figura 4 es un gráfico que muestra los espectros UV-VIS de películas superficiales de PS;

La Figura 5 es un gráfico que muestra la relación entre la rigidez a la flexión del DM y el grosor de la película para películas retráctiles que incluyen superficies de poliestireno (PS) y películas comerciales de tereftalato de polietileno modificado con glicol (PETG); y

La Figura 6 es un gráfico que muestra la relación entre la rigidez a la flexión del DM y el rendimiento de la película para películas retráctiles que incluyen superficies de poliestireno (PS) y películas comerciales de tereftalato de polietileno modificado con glicol (PETG).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE EL INVENTO

A continuación, se describen varias modalidades de esta invención. A continuación, se representa una modalidad que identifica componentes opcionales en el núcleo o la capa base.

Tratamiento de corona (opcional)

~4-12 μm	- capa superficial	65-100% Styrolux S / 0-35% Styrolux T SBC
---------------------	--------------------	---

32-45 μm	- capa superficial	20-40% LYB Adsyl 6C30F Terpolímero
		10-27% LYB Koattro DP8310M Copolímero de polibuteno-1
		10-33% Vistamaxx 3980FL
		5-20% Copolímeros de bloque Kraton G SEPSEP o SEBS o SEP o SEPS

~4-12 μm	- capa superficial	65-100% Styrolux S / 0-35% Styrolux T SBC
---------------------	--------------------	---

Tratamiento de corona (opcional)

Polímeros

Polímeros de estireno: los copolímeros de bloque de estireno-butadieno-estireno están disponibles comercialmente en Ineos Styrolution America, LLC, Aurora, IL o su distribuidor, PolyOne Corporation, Littleton, MA. Los homopolímeros de poliestireno de uso general están disponibles comercialmente en American Styrenics, The Woodlands, TX o su distribuidor PolyOne Corporation, Littleton, MA. La siguiente es una lista no exclusiva de ejemplos de polímeros de estireno que son, o pueden ser, utilizables en las capas exteriores de las películas de esta invención:

Styrolux S, copolímero en bloque de estireno-butadieno-estireno (S/B/S) con un peso específico de $1,02 \text{ g/cm}^3$, un MFR (200 / 5) = 10 dg/min y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 72 °C.

Styrolux T, copolímero de bloque de estireno-butadieno (SBC) con una gravedad específica de $1,02 \text{ g/cm}^3$, un MFR (200 / 5) = 10 dg/min y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 67 °C.

K-resin KR-52, un copolímero de bloque de estireno-butadieno (SBC) con una gravedad específica de $1,01 \text{ g/cm}^3$, un MFR (200 / 5) = 9 dg/min y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 61 °C. También está disponible en Ineos Styrolution America y se puede usar en lugar de Styrolux T, en combinación con Styrolux S y Styrolux T, o se puede usar solo.

EA3400, es un homopolímero de poliestireno de uso general con una gravedad específica de $1,04 \text{ g/cm}^3$, un MFR (200 / 5) = 9 dg/min y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 99 °C. Este homopolímero se puede usar en combinación con Styrolux T o K-resin KR-52 en la capa exterior para proporcionar un equilibrio entre rigidez y rendimiento de contracción. Preferiblemente, EA3400 está presente en el rango de aproximadamente 1% a aproximadamente 70% en peso de la combinación en la superficie.

Terpolímero y copolímeros de polipropileno: los terpolímeros de polipropileno están disponibles comercialmente en LyondellBasell, Houston, TX con el nombre comercial Adsyl. La siguiente es una lista no exclusiva de ejemplos de terpolímeros de

polipropileno que son, o pueden ser, utilizables en las capas centrales de las películas de esta invención:

LyondellBasell Adsyl 6C30F es un terpolímero aleatorio catalizado por Ziegler-Natta de propileno, etileno y buteno, siendo el propileno el componente predominante, en peso, del terpolímero. Adsyl 6C30F tiene una MFR (230 / 2,16) de 5,5 dg/min, una SIT de 98 °C y un punto de fusión máximo DSC de 126o C.

Adsyl 7410XCP también es un terpolímero de propileno, etileno y buteno, siendo el propileno el componente predominante, en peso, y que tiene un MFR (230 / 2,16) de 5,5 dg/min, una SIT de 75 °C y un pico de fusión DSC punto de fusión de 125 °C y Adsyl 5C30F con un índice de fluidez de 5,5 dg/min (230 °C, 2,16 kg), una SIT de 105 °C y un punto de fusión máximo DSC de 132 °C.

Los copolímeros de polipropileno con etileno o buteno-1 como comonómeros están disponibles comercialmente de varias fuentes, incluidas LyondellBasell en Houston, TX, Ineos Olefins & Polymers USA con sede en League City, TX, Braskem America Inc. con sede en Filadelfia, PA, Mitsui Chemicals America en Nueva York, Nueva York y Total USA con sede en Houston, TX. La siguiente es una lista no exclusiva de ejemplos de copolímeros de polipropileno que son, o pueden ser, utilizables en las capas centrales de las películas de esta invención:

Ineos Eltex P KS407 es un copolímero de propileno y aproximadamente un 4,0 % de etileno, siendo el propileno el componente predominante, en peso, y que tiene un MFR (230/2,16) de 5 dg/min y un punto de fusión máximo DSC de 134 °C.

Braskem DS6D82 es un copolímero de propileno y aproximadamente 4,0% de etileno, siendo el propileno el componente predominante, en peso, y que tiene un MFR (230 / 2,16) de 7 dg/min, y un punto de fusión máximo DSC de 134 °C.

Total 8573 es un copolímero de propileno y etileno, siendo el propileno el componente predominante, en peso; que tiene una MFR (230/2,16) de 6,8 dg/min y que tiene un punto de fusión máximo DSC de aproximadamente 135°C.

LyondellBasell Adsyl 7416 XCP es un copolímero de propileno y etileno, siendo el propileno el componente predominante, en peso; que tiene una MFR (230/2,16) de 7,5 dg/min y que tiene un punto de fusión máximo DSC de aproximadamente 133°C.

LyondellBasell Adsyl 7415 XCP es un copolímero de propileno y etileno, siendo el propileno el componente predominante, en peso, con una MFR (230/2,16) de 0,9 dg/min y con un punto de fusión máximo DSC de aproximadamente 133 °C.

LyondellBasell Adsyl 3C30F HP es un copolímero de propileno y buteno-1, siendo el propileno el componente predominante, en peso, del copolímero y que tiene una MFR (230/2,16) de 5,5 dg/min y un punto de fusión máximo DSC de 137o C.

Mitsui Chemicals Tafmer XM-7090 es un copolímero de propileno y buteno-1, siendo el propileno el componente predominante, en peso, del copolímero y que tiene un índice de fluidez de 7,0 dg/min (230 °C, 2,16 kg), y un punto de fusión máximo DSC de 98 °C.

Mitsui Chemicals Tafmer XM-7080 es un copolímero de propileno y buteno-1, siendo el propileno el componente predominante, en peso, del copolímero y que tiene un índice de fluidez de 7,0 dg/min (230 °C, 2,16 kg), y un punto de fusión máximo DSC de 83 °C.

Mitsui Chemicals Tafmer XM-7070 es un copolímero de propileno y buteno-1, siendo el propileno el componente predominante, en peso, del copolímero y que tiene un índice de fluidez de 7,0 dg/min (230 °C, 2,16 kg), y un punto de fusión máximo DSC de 75 °C.

Estos copolímeros están disponibles en Mitsui Chemicals America en Nueva York, Nueva York.

Los terpolímeros y copolímeros de polipropileno son los componentes principales del núcleo y brindan una gran claridad y son un factor que contribuye al alto rendimiento de contracción dentro del rango de temperatura requerido para las aplicaciones de etiquetas termorretráctiles (90 a 100 °C). La referencia a que los terpolímeros y copolímeros de polipropileno son el "componente principal" significa que el porcentaje en peso de estos polímeros combinados es mayor que el porcentaje en peso de cualquiera de los otros componentes en el núcleo.

Copolímero de Polibuteno-1 – Los copolímeros de polibuteno-1 están disponibles comercialmente en LyondellBasell, Houston, TX con los nombres comerciales Koattro y Toppyl. LyondellBasell Koattro DP8310M y Toppyl DP8220M son copolímeros de polibuteno-1 con etileno.

Koattro DP8310M tiene un MFR (190 / 2.16) de 3.5 dg/min, un punto de fusión de 94 °C y una densidad de 0.897 g/cc, y se caracteriza por tener un alto contenido de etileno. En este copolímero, el contenido de etileno es inferior al 50 % en peso del mismo, y lo más preferentemente es inferior al 15 % en peso.

Toppyl DP8220M tiene un MFR (190 / 2.16) de 2.5 dg/min, un punto de fusión de 97 °C y una densidad de 0.901 g/cc y se caracteriza por tener un contenido de etileno medio. En este copolímero, el contenido de etileno es inferior al 50% en peso y, lo más preferiblemente, inferior al 15% en peso. Este tiene un contenido de etileno más bajo que el Koattro DP8310M, identificado anteriormente.

El copolímero de polibuteno-1 es un componente importante del núcleo; constituyendo un factor importante para el alto rendimiento de contracción dentro del rango de temperatura requerido para las aplicaciones de etiquetas termorretráctiles (90 – 100°C).

Copolímeros Vistamaxx y Versify– Los elastómeros de poliolefina a base de propileno (POE) están disponibles comercialmente en ExxonMobil Chemical Company con el nombre comercial Vistamaxx o Dow Chemical Company con el nombre comercial Versify.

Composición y estructura: Estos POE son copolímeros semicristalinos de propileno y etileno con altos niveles de propileno (>80 % en peso) con estereoquímica isotáctica. La cristalinidad es modulada por el contenido de etileno a 5-45% de cristalinidad complementaria a una gran fracción amorfa. Estos POE también tienen las siguientes propiedades: una estrecha distribución de peso molecular (MWD), un MFR (230/2,16) en el rango de 2 a 25 g/10 min, una densidad en el rango de 0,863 a 0,891 g/cm³, un Glass Temperatura de transición Tg en el rango de 5 a -31 °F (-15 a -35 °C) y un rango de fusión: de 122 a 248 °F (50 a 120 °C) y superior.

Vistamaxx 3980FL: MFR (190 / 2,16) de 3,2 dg/min, contenido de etileno del 9 %, densidad de 0,879 g/cc y punto de reblandecimiento Vicat de 76,7 °C

Versify 3000: MFR (230 / 2.16) de 8 dg/min, densidad de 0.88 g/cc, punto de fusión de 108 °C, cristalinidad = 44% y punto de reblandecimiento Vicat de 52 °C.

El POE a base de propileno, como el copolímero de polibuteno-1, es un componente importante de la capa central; contribuyendo al alto rendimiento de encogimiento deseado dentro del rango de temperatura requerido para aplicaciones de etiquetas termoencogibles (90 – 100°C).

Copolímeros de bloque de estireno (S-E/B-S y S-E/P) – Los copolímeros de bloque de estireno elastoméricos (SBC) con estructuras tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno o estireno-etileno-co-propileno-estireno o dibloque de estireno-etileno-co-buteno o estireno-etileno-co-propileno que se utilizan en la capa central de las películas de esta invención está comercialmente disponible en Kraton Corporation, Houston, TX o su distribuidor Univar Solutions, Downers Grove, Illinois. Otros copolímeros de bloque de estireno que se consideran utilizables en esta invención, y que se identifican a continuación, están disponibles comercialmente en Kuraray Elastomer Division of Kuraray Americas, Inc., Houston, TX y Asahi Kasei, Tokio, Japón, o su distribuidor Marubeni Specialty Chemicals Inc., White Plains, Nueva York. Los copolímeros de bloques de estireno elastoméricos están presentes en el núcleo junto con el elastómero a base de propileno. El núcleo puede incluir uno o más copolímeros de bloques de estireno elastoméricos en los que la composición del "bloque de goma" es etileno-buteno o etileno-propileno. Estos materiales elastoméricos tienen una gravedad específica en el rango de 0,89 a 0,93 g.cm³, un contenido de estireno de 12 a 40% y un contenido de copolímero de etileno-buteno o etileno-propileno de 60-88% en peso.

Los copolímeros de bloques de estireno elastomérico Kraton adecuados incluyen:

Kraton G1645: Elastómero tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno con un contenido de estireno del 12,5 %, MFR (230 / 2,16) = 3,3 dg/min y bloque de etileno-co-buteno Tg= -42.

Kraton G1652: Elastómero tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno con un contenido de estireno del 30 %, MFR (230 / 2,16) = 5 dg/min y una gravedad específica de 0,91 g/cm³.

Kraton G1643: Elastómero tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno con un contenido de estireno del 20 %, MFR (230/2,16) = 19 dg/min y una gravedad específica de 0,90.

Kraton G1657: tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno (70 %)/dibloque de estireno-etileno-co-buteno (30 %) con un contenido de estireno del 13 %, MFR (230/5) = 22 y un peso específico de 0,90 g/cm³.

Kraton G1726: tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno (30 %)/dibloque de estireno-etileno-co-buteno (70 %) con un contenido de estireno del 30 %, MFR (190/2,16) = 19 y una gravedad específica de 0,91 g/cm³.

Kraton G1730: Elastómero de tetrabloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno-etileno-co-propileno con un contenido de estireno del 21 %, MFR (230/5) = 13 dg/min y una gravedad específica de 0,90 g/cm³.

Kraton G1701: Elastómero dibloque de estireno-etileno-co-propileno con un contenido de estireno del 37 %, MFR (230/5) = 1 dg/min y una gravedad específica de 0,92 g/cm³.

Kraton G1702: Elastómero dibloque de estireno-etileno-co-propileno con un contenido de estireno del 28 %, MFR (230/5) < 1 dg/min y una gravedad específica de 0,91 g/cm³.

Los copolímeros de bloques de estireno elastoméricos (SBC) también están disponibles en Kuraray Elastomer Division de Kuraray Americas, Inc., Houston, TX bajo el nombre comercial SEPTON. Los grados de elastómero SEPTON adecuados incluirían:

SEPTON 2063: Estireno: elastómero tribloque de etileno-co-propileno-estireno con un contenido de estireno del 13 %, MFR (230 / 2,16) = 7 dg/min.

SEPTON 2004F: Estireno: elastómero tribloque de etileno-co-propileno-estireno con un contenido de estireno del 18 %, MFR (230/2,16) = 5 dg/min

SEPTON 2002: Estireno: elastómero tribloque de etileno-co-propileno-estireno con un contenido de estireno del 30 %, MFR (230 / 2,16) = 70 dg/min.

Los copolímeros de bloques de estireno elastoméricos (SBC) también están disponibles en Asahi Kasei, Tokio, Japón o su distribuidor Marubeni Specialty Chemicals Inc., White Plains, NY. bajo el nombre comercial Tuftec.

Tuftec P1500 SEBS con una gravedad específica = 0,91 g/cm³, un contenido de PS = 30 % y un MFR (190/2,16) = 4,0.

Procesamiento

La fabricación de la película retráctil orientada multicapa según esta invención puede llevarse a cabo en una línea típica de BOPP de estructura tensada, sin embargo, requiere condiciones de proceso que son diferentes de las utilizadas para fabricar otras películas de embalaje o etiquetas de BOPP. Por lo tanto, la película fundida es mucho más delgada y sensible al ancho exacto del espacio del labio del troquel, la orientación DM es mínima (menos de 1,4X a 80-90 °C) y la orientación DT es bastante fría (7X a 8,5X a 90-105 jefes). A continuación, la película orientada sólo DT esencialmente uniaxial se enrolla en una bobina.

La fabricación de películas retráctiles de DM de acuerdo con esta invención puede llevarse a cabo de una manera conocida por los expertos en la técnica. Por ejemplo, se coextruye una película fundida relativamente gruesa de varias capas a través de una matriz de película plana. A continuación, la película moldeada se temple o enfría en un rodillo enfriador o en una serie de rodillos moldeadores apilados. La película fundida enfriada luego se dirige a una unidad de orientación DM donde atraviesa una serie de rodillos calientes. La película moldeada recalentada luego se estira u orienta hasta 10 veces o más en rodillos de menor diámetro que giran a velocidades progresivamente más altas. A continuación, la película orientada esencialmente uniaxialmente solo en DM se enrolla en una bobina.

Ejemplos

En una primera modalidad (Ejemplos 1-5) las películas retráctiles de tres capas incluyen capas superficiales opuestas que comprenden uno o más copolímeros de bloque de estireno-butadieno y una capa central. La capa central incluye opcionalmente uno o más tetrabloques de estireno-etileno-co-propileno-estireno-etileno-co-propileno, tribloques de estireno-etileno-co-buteno-estireno o estireno-etileno-co-propileno-estireno o tribloques de estireno-etileno- copolímeros dibloque de cobuteno o estireno-etileno-copropileno o combinaciones de los mismos, en combinación con un terpolímero de propileno-etileno-buteno, un copolímero de buteno-etileno y un polímero elastomérico a base de propileno. A continuación, se muestra una estructura de película representativa que ilustra esta modalidad:

Tratamiento de corona (opcional)

~4-12 μm	capa superficial	60-100%	Styrolux S
		0-40%	Styrolux T

32-45 μm	capa central	36 - 40%	LYB Adsyl 6C30F Terpolímero
		20 - 27%	LYB Koattro DP8310M Copolímero de polibuteno-1
		20 - 33%	Vistamaxx 3980FL o Versify 3000
		0 - 20%	Kraton G G Copolímeros de bloque SEPSEP o SEBS o SEPS o SEP o SEB

~4-12 μm	capa superficial	60-100%	Styrolux S
		0-40%	Styrolux T

Tratamiento de corona (opcional)

Ejemplo 1

Se coextruyó una película de tres capas, identificada como Ejemplo 1, que comprende una capa central y capas superficiales opuestas contiguas a las caras opuestas de la capa central, colada en una secuencia de dos cilindros enfriadores a 40 °C, estirada en la

dirección de la máquina (DM) 1.2 X a 80 °C, luego se estira en una estructura tensora a 95 °C, se enfría y se enrolla como se describe arriba. La formulación exacta y las propiedades físicas se resumen en las Tablas 1 y 2. La capa central incluía el terpolímero Adsyl 6C30F C3C2C4 en combinación con el copolímero Koattro DP8310M C4C2, el copolímero Vistamaxx 3980FL C3C2 y el copolímero tribloque de estireno-etileno-cobuteno-estireno Kraton G1645. Ambas capas superficiales incluían una mezcla de copolímeros de bloque de estireno-butadieno Styrolux S y Styrolux T.

Tabla 1.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 1. Película simétrica de tres capas con superficies de Styrolux S/Styrolux T
Composición superficial		65% Styrolux S / 35% Styrolux T
Composición central		36% Adsyl 6C30F / 24% Koattro DP8310M / 20% Vistamaxx 3980FL / 20% Kraton G1645
Rendimiento	in ² /lb	14,193
Densidad	g/cm ³	0.916
Espesor de película (calculado)	Micras	54
Espesor de superficie (medido)	Micras	7.3
Turbidez	%	4.3
Bloqueo		
TA, 150 psi, 24 hrs		Sin bloqueo
35° C, 150 psi, 3 hrs		Sin bloqueo
Rigidez Gurley DM/DT		11.9 / 18.8
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	3.6 / 4.2

CDF		
Interior/Interior		0.56 / 0.54
Exterior/Exterior		0.51 / 0.46
Interior/Exterior		0.48 / 0.47

La estructura de tres capas del Ejemplo 1 con revestimientos que consisten en una mezcla de dos copolímeros de bloque de estireno (Styrolux T y Styrolux S) proporciona un equilibrio atractivo de propiedades ópticas, flotabilidad, rigidez y ausencia de bloqueo en condiciones típicas de almacenamiento. El rendimiento de contracción DT de esta estructura de tres capas también es muy bueno con un inicio de contracción ligeramente superior a 60°C y niveles de contracción superiores al 50 % a temperaturas de 90°C o superiores, como se ilustra en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 1. Película simétrica de tres capas con superficies de Styrolux S/Styrolux T
Composición superficial		65% Styrolux S / 35% Styrolux T
Composición central		36% Adsyl 6C30F / 24% Koattro DP8310M / 20% Vistamaxx 3980FL / 20% Kraton G1645
Contracción DT		
60° C	%	0
65° C	%	5
70° C	%	16
75° C	%	28
80° C	%	36
85° C	%	45
90° C	%	51
95° C	%	59

100° C	%	64
105° C	%	67

Ejemplo 2

Se fabricaron por coextrusión estructuras de tres capas adicionales con diferentes espesores de superficie y película, se moldearon en una secuencia de dos cilindros enfriadores a 40 °C, se estiraron en la dirección de la máquina (DM) 1,2X a 80 °C y luego se estiraron en un bastidor tensor a 95 °C. enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Las estructuras de tres capas incluyen, cada una, superficies simétricas de copolímero de bloques de estireno de dos componentes y un núcleo elastomérico de cuatro componentes. Estas últimas estructuras (6 en total), se identifican de manera grupal como Ejemplo 2, y la composición y propiedades de estas seis estructuras se describen con mayor detalle en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 2. Película simétrica de tres capas con superficies de Styrolux S/Styrolux T					
Composición superficial		65% Styrolux S / 35% Styrolux T					
Composición central		36% Adsyl 6C30F / 24% Koattro DP8310M / 20% Vistamaxx 3980FL / 20% Kraton G1645					
Rendimiento	in ² /lb	16,866	16,249	14,949	13,206	12,735	12,155
Densidad	g/cm ³	0.944	0.924	0.924	0.935	0.927	0.940
Espesor de película (calculado)	micras	44	47	51	57	59	61

Espesor de superficie (medido)	micras	6.4	5.8	8.8	9.9	7.9	9.8
Turbidez	%	1.9	2.1	3.0	3.1	2.8	2.5
45° Brillo – INTERIOR	gu	>100	>100	>100	>100	>100	>100
45° Brillo – EXTERIOR	gu	>100	>100	>100	>100	>100	>100
Bloqueo							
TA, 150 psi, 24 hrs	g/in	Sin bloqueo					
35° C, 150 psi, 3 hrs	g/in	Sin bloqueo					
Rigidez Gurley DM/DT		4.3 / -- -	4.6 / 5.8	8.1 / 8.0	12.3 / 12.7	9.6 / 10.1	11.3 / 18.2
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	1.8 / 2.3	2.4 / 2.8	3.0 / 3.7	4.8 / 5.5	4.5 / 5.5	5.7 / 6.8
Punción de Pin	g	---	---	---	1356	---	1283
CDF							
Interior/Interior		---	---	---	0.52 / 0.49	---	0.51 / 0.49
Exterior/Exterior		---	---	---	0.51 / 0.49	---	0.53 / 0.50
Interior/Exterior					0.49 / 0.46		0.50 / 0.50

Las seis estructuras del Ejemplo 2 también poseían un equilibrio muy atractivo de propiedades ópticas, flotabilidad y rigidez con la ausencia de bloqueo en condiciones típicas de almacenamiento. A pesar de la naturaleza casi uniaxial de la orientación en

estas películas del Ejemplo 2 (DM=1.2X, DT=7.4X), el rendimiento de rigidez de las películas en ambas direcciones estuvo sorprendentemente bien equilibrado en las pruebas de Gurley y Rigidez a la flexión. Como era de esperar, se determinó que la rigidez de la película era una fuerte función del espesor total de la película.

Como se ilustra en la Tabla 4 a continuación, también se obtuvo un rendimiento de contracción muy constante y predecible en el Ejemplo 2, independientemente del espesor total o del espesor de la superficie de la película. Específicamente, el nivel de contracción DT estuvo en el rango bajo a medio del 60% en el rango de temperatura de 90 °C a 95 °C para las seis películas. Todas las películas del Ejemplo 2 tenían una fuerza de Tensión de contracción muy moderada, y se produjo un inicio significativo de la contracción DT a una temperatura superior a 60°C.

Tabla 4.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 2. Película simétrica de tres capas con superficies de Styrolux S/Styrolux T					
Composición superficial		65% Styrolux S / 35% Styrolux T					
Composición central		36% Adsyl 6C30F / 24% Koattro DP8310M / 20% Vistamaxx 3980FL / 20% Kraton G1645					
Contracción DT							
60° C	%	1	2	1	1	1	1
65° C	%	10	11	10	10	10	10
70° C	%	21	23	23	23	23	22
75° C	%	34	33	36	36	36	34
80° C	%	43	43	44	45	46	44
85° C	%	51	51	51	52	52	52
90° C	%	60	59	58	58	60	60
95° C	%	62	63	62	64	64	63
100° C	%	67	68	67	68	68	68

105° C	%	71	70	70	71	71	71
Tensión de contracción DT							
80° C	gramos	---	---	---	---	246	360
85° C	gramos	---	---	---	---	287	354
90° C	gramos	---	---	---	---	272	338
95° C	gramos	---	---	---	---	285	346
100° C	gramos	---	---	---	---	297	377
Contracción Natural DM/DT							
30° C	%	-0.5 / 0.0	---	---	-0.5 / 0.0	---	-0.5 / 0.0
35° C	%	-0.5 / 1.0	---	---	-0.3 / 0.8	---	-0.5 / 0.8
40° C	%	-0.5 / 4.0	---	---	-0.5 / 4.0	---	-0.3 / 3.8
45° C	%	-0.5 / 7.7	---	---	0.0 / 7.5	---	0.0 / 7.1

En la Figura 1 se muestra una comparación de los perfiles de contracción DT de una película con revestimientos de poliestireno (designada como PS DTS), una película con revestimientos de PETG (designada como PETG DTS) y una película con revestimientos de COC (designada como COC DTS). película con revestimientos COC son valores promedio de muestras de varios rollos de película comercial. Los valores para películas con superficies de PETG y superficies de poliestireno son de una sola muestra de cada película que se consideró que representaba razonablemente el comportamiento de esa película.

Como puede observarse en la Figura 1, la película con revestimientos de poliestireno de acuerdo con esta invención tenía el punto de inicio de contracción más temprano y

una respuesta de temperatura más moderada (es decir, gradual) en comparación con la película basada en COC y PETG. Como se puede ver en la Figura 1, a la temperatura de contracción objetivo de 95 °C para aplicaciones de manga, las tres opciones flotantes brindan niveles de contracción en el rango de porcentaje bajo a medio de 60; que es muy deseable. Una respuesta de temperatura moderada y tensiones de contracción moderadas observadas son muy deseables en muchas aplicaciones de película retráctil, ya que proporciona un mejor control sobre el proceso de etiquetado, un resultado de mayor calidad y una menor tendencia a colapsar los contenedores con paredes delgadas.

Como se determina actualmente, el rendimiento de contracción DT (grado de contracción y forma de la curva) de las películas de esta invención es esencialmente independiente del espesor de la película o la relación entre el espesor de la superficie y el espesor de la capa central. Esto se ilustra en la vista compuesta de las propiedades de la película evaluadas hasta la fecha con una relación de composición de la superficie del 65 % de Styrolux S y del 35 % de Styrolux T, como se muestra en el gráfico de la Figura 2, donde la densidad creciente representa el porcentaje creciente del espesor de la capa superficial de el espesor total de la película.

Se ha determinado que las propiedades de rigidez de las diversas películas de esta invención son principalmente una función del espesor total de la película, como se ilustra en el gráfico de la Figura 3.

Ejemplo 3

Seis películas adicionales, identificadas de manera grupal como el Ejemplo 3, se fabricaron por coextrusión, se moldearon en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 40 °C, se estiraron en la dirección de la máquina (DM) 1,2X a 80 °C y luego se estiraron en un bastidor tensor a 95 °C, enfriado y enrollado como se describe arriba.; incluyendo los mismos dos componentes en las capas superficiales y los mismos cuatro componentes en el núcleo que las diversas estructuras del Ejemplo 2. Sin embargo, estas seis estructuras adicionales diferían de las estructuras del Ejemplo 2 en que la proporción en las capas superficiales de copolímero de bloque de estireno de dos componentes se ajustó a una proporción de 3:1 de Styrolux S/Styrolux T. Estas seis películas adicionales diferían entre sí en el grosor general de película y los

grosos de la capa superficial; la composición y propiedades físicas se reportan en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 3. Tres capas, superficies de 75% Styrolux S / 25% Styrolux T					
Composición superficial		75% Styrolux S / 25% Styrolux T					
Composición central		36% Adsyl 6C30F / 24% Koattro DP8310M / 20% Vistamaxx 3980FL / 20% Kraton G1645					
Rendimiento	in ² /lb	19,211	18,682	14,187	13,190	12,003	11,850
Densidad	g/cm ³	0.929	0.930	0.924	0.932	0.930	0.926
Espesor de película (calculado)	Micras	39	40	54	57	63	64
Espesor de superficie (medido)	Micras	4.9	7.0	6.4	9.3	10.6	8.8
Bloqueo							
TA, 150 psi, 24 hrs	g/in	Sin bloqueo					
35° C, 150 psi, 3 hrs	g/in	Sin bloqueo					
Rigidez Gurley DM/DT		3.0 / 3.7	3.5 / 4.3	7.8 / 9.6	9.6 / 12.0	--- / 20.1	15.6 / 16.8
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	1.5 / 1.9	1.6 / 2.0	3.3 / 3.9	4.4 / 5.5	7.1 / 8.5	5.9 / 7.5
Punción de PIN	G	---	---	---	1,273	1,079	---

CDF							
Estático/Cinético				0.52 /	0.51 /		
				0.49	0.49		
Interior/Interior		---	---	0.51 /	0.53 /	---	---
		---	---	0.49	0.50	---	---
Exterior/Exterior		---	---	0.49 /	0.50 /	---	---
				0.46	0.50		
Interior/Exterior							

Las seis estructuras del Ejemplo 3 también poseían un equilibrio muy atractivo de flotabilidad y rigidez con la ausencia de bloqueo en condiciones típicas de almacenamiento. Una vez más, a pesar de la naturaleza casi uniaxial de la orientación en estas películas del Ejemplo 3, el rendimiento de rigidez de las películas en ambas direcciones estuvo sorprendentemente bien equilibrado en las pruebas de Gurley y Rigidez a la flexión. Como era de esperar, se determinó que la rigidez de la película era una fuerte función del espesor total de la película.

La Tabla 6 informa los resultados del porcentaje de contracción, la tensión de contracción en la dirección transversal y la contracción natural tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal para las seis muestras del Ejemplo 3.

Tabla 6.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 3. Tres capas, superficies de 75% Styrolux S / 25% Styrolux T					
Composición superficial		75% Styrolux S / 25% Styrolux T					
Composición central		36% Adsyl 6C30F / 24% Koattro DP8310M / 20% Vistamaxx 3980FL / 20% Kraton G1645					
Contracción DT							
60° C	%	2	1.5	1	0	0	1
65° C	%	11	10	11	9	10	10

70° C	%	24	22	24	22	24	25
75° C	%	35	35	39	38	39	39
80° C	%	44	45	46	47	49	49
85° C	%	51	52	52	52	54	53
90° C	%	59	58	60	59	60	60
95° C	%	63	64	65	63	64	64
100° C	%	67	68	68	67	68	68
105° C	%	70	71	71	70	71	71
Tensión de contracción DT							
80° C	gramos	---	---	342	337	---	---
85° C	gramos	---	---	374	371	---	---
90° C	gramos	---	---	373	354	---	---
95° C	gramos	---	---	370	371	---	---
100° C	gramos	---	---	350	363	---	---
Contracción natural DM/DT							
30° C	%	---	-0.5 / 0.0	---	-0.50 / 0.0	-0.50 / 0.0	---
35° C	%	---	-0.5 / 0.75	---	-0.50 / 0.75	-0.50 / 0.5	---
40° C	%	---	-0.50 / 3.5	---	-0.50 / 3.5	-0.50 / 3.5	---
45° C	%	---	0.0 / 8.0	---	0.0 / 8.0	0.0 / 8.3	---

Como se indica en las Tablas 6 y 4, se observó una tensión de contracción promedio ligeramente mayor en las películas del Ejemplo 3 de esta invención (Tabla 6) en comparación con las películas del Ejemplo 2 de esta invención. (Tabla 4). Todas las

demás propiedades de las películas del Ejemplo 3 parecen ser comparables a las películas del Ejemplo 2. (Ver las propiedades reportadas en las Tablas 5 y 6 para las películas del Ejemplo 3, en comparación con las propiedades reportadas en las Tablas 3 y 4 para las películas del Ejemplo 2).

Ejemplo 4

Cuatro películas adicionales, identificadas de manera grupal como el Ejemplo 4, se fabricaron por coextrusión, se moldearon en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 35 °C, se estiraron en la dirección de la máquina (DM) 1,2X a 85 °C y luego se estiraron en un bastidor tensor a 104 °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Las cuatro películas contenían Styrolux S a Styrolux T en la misma proporción de cuatro a uno en las capas superficiales con una composición central que variaba solo en el componente de copolímero tribloque de estireno-etileno-buteno-estireno o copolímero de dibloque estireno-etileno-buteno. Las propiedades se proporcionan en la Tabla 7 a continuación.

Tabla 7.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 4. Tres capas, superficies de Styrolux S / Styrolux T			
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T			
Composición central		36% Adsyl 6C30F / 24% Koattro DP8310M / 20% Vistamaxx 3980FL / 20% Kraton GXXXX			
Kraton tipo G en capa central		G1645	G1643	G1726	G1657
Rendimiento	in ² /lb	15,311	15,626	13,420	13,466
Densidad	g/cm ³	0.932	0.935	0.935	0.933
Espesor de película (calculado)	Micras	50	48	55	56

Espesor de superficie (medido)	Micras	8.9	8.8	9.7	9.7
Turbidez	%	1.0	1.1	0.9	0.9
Brillo - INTERIOR	Gu	>100	>100	>100	>100
Brillo - EXTERIOR	Gu	>100	>100	>100	>100
Bloqueo					
TA, 150 psi, 24 hrs	g/in	Sin bloqueo			
35° C, 150 psi, 3 hrs	g/in	Sin bloqueo			
Rigidez Gurley DM/DT		8.1 / 9.8	8.7 / 9.1	11.4 / 15.3	12.3 / 14.0
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	3.4 / 4.2	3.3 / 3.7	5.1 / 6.0	5.7 / 6.7
Punción de aguja	G	1263	1387	1423	1278
CDF Estático/Cinético Interior/Interior Exterior/Exterior Interior/Exterior		0.81 / 0.71 0.73 / 0.67 0.80 / 0.74	0.86 / 0.70 0.65 / 0.60 0.72 / 0.62	0.75 / 0.68 0.69 / 0.65 0.74 / 0.71	0.78 / 0.67 0.63 / 0.61 0.67 / 0.63
Contracción DT					
60° C	%	3	2	2	3
65° C	%	11	10	8	11
70° C	%	23	21	19	22
75° C	%	35	32	30	34
80° C	%	46	42	40	45
85° C	%	53	51	51	54
90° C	%	61	59	59	60
95° C	%	66	64	64	65

100° C	%	71	70	68	69
105° C	%	74	72	72	71
Tensión de contracción DT					
80° C	Gramos	338	340	370	404
85° C	Gramos	347	334	385	441
90° C	Gramos	367	360	426	474
95° C	Gramos	384	383	411	467
100° C	Gramos	378	371	392	429
Contracción natural DT					
30° C	%	0.5	0.5	0.5	0.8
35° C	%	1.3	1.0	1.0	1.5
40° C	%	4.5	4.0	3.5	5.0
45° C	%	8.0	7.0	6.5	8.3

Las propiedades ópticas (neblina y brillo) son excepcionales con la introducción de los cuatro copolímeros de bloques de estireno amorfos en el núcleo. También se logró en todas las películas una contracción direccional de DT de más del 60% a 95 °C.

Ejemplo 5

Seis películas adicionales, identificadas de manera grupal como el Ejemplo 5, se fabricaron por coextrusión, se moldearon en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 35 °C, se estiraron en la dirección de la máquina (DM) 1,1X a 85 °C y luego se estiraron en un bastidor tensor a 105 °C. °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales con un 100 % de Styrolux S y una composición central que contenía copolímero tribloque de estireno-etileno-buteno-estireno Kraton G1645 a un nivel del 20 % en peso. Las películas varían solo en el espesor total de la película y variaciones más pequeñas en el espesor de la superficie. Las propiedades se proporcionan en las Tablas 8 y Tabla 9 a continuación. Una vez más, se observan excelentes propiedades ópticas. El uso de Styrolux S como

único componente de la capa superficial cambia la temperatura de inicio del encogimiento DT a una temperatura más alta y también mejora (aumenta) la estabilidad natural del encogimiento de la película.

Tabla 8.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 5. Tres capas, superficies 100% de Styrolux S					
Composición superficial		100% Styrolux S					
Composición central		36% Adsyl 6C30F / 24% Koattro DP8310M / 20% Vistamaxx 3980FL / 20% Kraton G1645					
Rendimiento	in ² /lb	15,566	14,621	14,426	13,900	13,475	13,619
Densidad	g/cm ³	0.952	0.951	0.943	0.951	0.943	0.946
Espesor de película (calculado)	Micras	48	51	52	53	55	55
Espesor de superficie (medido)	Micras	9.6	10.2	9.0	8.9	10.2	12.1
Turbidez	%	1.6	---	1.2	2.0	1.5	---
45° Brillo - INTERIOR	Gu	>100	---	>100	>100	>100	---
45° Brillo - EXTERIOR	Gu	>100	---	>100	>100	>100	---
Bloqueo							
TA, 150 psi, 24 hrs	g/in	Sin bloqueo					
35° C, 150 psi, 3 hrs	g/in	Sin bloqueo					
Rigidez Gurley DM/DT		8.2 / 10.0	-- / --	10.0 / 13.2	-- / --	13.7 / 14.2	14.2 / 16.2
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	3.8 / 4.5	4.9 / 5.4	4.3 / 4.9	5.4 / 5.5	6.0 / 6.6	5.7 / 6.9
Punción de aguja	G	965	---	998	933	926	---

CDF		0.81 /	---		0.71 /	0.72 /	---
Estático/Cinético		0.73	---		0.56	0.61	---
Interior/Interior		0.61 /	---	---	0.56 /	0.58 /	---
Exterior/Exterior		0.60		---	0.51	0.52	
Interior/Exterior		0.73 /		---	0.61 /	0.63 /	
		0.64			0.56	0.61	

Tabla 9.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 5. Tres capas, superficies 100% de Styrolux S					
Composición superficial		100% Styrolux S					
Composición central		36% Adsyl 6C30F / 24% Koattro DP8310M / 20% Vistamaxx 3980FL / 20% Kraton G1645					
Contracción DT							
60° C	%	-0.8	-0.7	-0.8	-0.8	-1	-0.5
65° C	%	0.7	0.3	0	1	1	1.0
70° C	%	12	11	11	13	12	12
75° C	%	30	28	28	30	29	29
80° C	%	43	41	41	44	42	43
85° C	%	52	50	50	54	52	51
90° C	%	59	57	57	61	58	59
95° C	%	66	63	62	65	64	63
100° C	%	70	70	68	70	70	68
105° C	%	74	73	71	74	73	72
Tensión de contracción DT							
80° C	Gramos	312	---	333	350	356	---

85° C	Gramos	278	---	308	371	360	---
90° C	Gramos	327	---	323	390	380	---
95° C	Gramos	287	---	312	371	377	---
100° C	Gramos	294	---	323	360	381	---
Contracción natural DT							
30° C	%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
35° C	%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
40° C	%	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
45° C	%	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

En una segunda modalidad de la presente invención, una película retráctil de tres capas incluye una capa central y una capa exterior opuesta que tienen un grosor menor que la capa central. Cada una de las capas superficiales incluye uno o más copolímeros en bloque de estireno-butadieno y uno o más copolímeros en bloque de estireno del grupo que consiste en copolímeros en tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, copolímeros en tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímeros de dibloque de estireno-etileno-co-buteno y copolímeros de dibloque de estireno-etileno-co-propileno. La capa central incluye opcionalmente uno o más copolímeros de tetrabloque, tribloque o dibloque de estireno, en combinación con un terpolímero de propileno-etileno-buteno, un copolímero de buteno- copolímero de etileno y un polímero elastomérico a base de propileno. A continuación, se muestra una estructura de película representativa que ilustra esta modalidad.

Tratamiento de corona (opcional)

~4-12 μm	capa superficial	80-99%	Styrolux S
		1-20%	SEBS o SEP o SEPS

32-45 µm capa central 36 - 40% LYB Adsyl 6C30F Terpolímero

20 - 27%	LYB Koattro DP8310M Copolímero de polibuteno-1
20 - 33%	Vistamaxx 3980FL o Versify 3000
0 - 20%	Copolímeros de bloque Kraton G SEPSEP o SEBS o SEPS o SEP o SEB

~4-12 μm	capa superficial	80-99%	Styrolux S
		1-20%	SEBS o SEP o SEPS

Tratamiento de corona (opcional)

La composición de los diversos polímeros en la estructura anterior se proporcionó anteriormente en esta solicitud.

Estructuras tribloque estireno-etileno-co-buteno-estireno o estireno-etileno-co-propileno-estireno o dibloque estireno-etileno-co-buteno o estireno-etileno-co-propileno adecuadas para incorporar en la capa exterior de esta estructura y son comercialmente disponible de Asahi KASEI Corporation, Tokio, Japón y su distribuidor Marubeni Specialty Chemicals Inc., White Plains, NY o Kraton Corporation, Houston, TX y su distribuidor Univar Solutions, Downers Grove, Illinois. Estos copolímeros de bloque de estireno incluyen:

Tuftec P2000 SEBS con una gravedad específica = $0,98 \text{ g/cm}^3$, un contenido de PS = 67 % y un MFR (190/2,16) = 3,0

Tuftec P5051 SEBS con una gravedad específica = $0,94 \text{ g/cm}^3$, un contenido de PS = 47 % y un MFR (190/2,16) = 3,0

S.O.E S1606 con una gravedad específica = $0,96 \text{ g/cm}^3$, un MFR (230/2,16) = 4,0 y una dureza Shore A = 67

S.O.E S1611 con una gravedad específica = $1,02 \text{ g/cm}^3$, un MFR (190/2,16) = 4,0 y una dureza Shore A = 71

S.O.E S1605 con una gravedad específica = $1,0 \text{ g/cm}^3$, un MFR (230/2,16) = 5,0 y una dureza Shore A = 87

Kraton G1726: tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno (30 %)/dibloque de estireno-etileno-co-buteno (70 %) con un contenido de estireno del 30 %, índice de fluidez = 19 (190 °C, 2,16 kg), y una gravedad específica de $0,91 \text{ g/cm}^3$.

Tuftec P1500 SEBS con una gravedad específica = $0,91 \text{ g/cm}^3$, un contenido de PS = 30 % y un MFR = 4,0 (190 C, 2,16 kg).

Ejemplo 6

Tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como el Ejemplo 6, fueron producidas por coextrusión, moldeadas en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 35 °C, estiradas en la dirección de la máquina (DM) 1.2X a 85 °C, luego estiradas en un marco tensor a 103 °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales con un 80 % de Styrolux S en combinación con el copolímero tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno Tuftec P5051. Las películas varían solo en el espesor total de la película y variaciones más pequeñas en el espesor de la capa superficial. Las propiedades se proporcionan en las tablas 10 y 11 a continuación.

Tabla 10.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 6. Tres capas, superficies de Styrolux S/Tuftec P5051		
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Tuftec P5051		
Composición central		40% Adsyl 6C30F / 27% Koattro DP8310M / 33% Vistamaxx 3980FL		
Rendimiento	in ² /lb	13,915	13,809	13,463
Densidad	g/cm ³	0.927	0.930	0.927

Espesor de película (calculado)	micras	54	55	56
Espesor de superficie (medido)	micras	8.3	8.0	6.8
Turbidez	%	2.5	2.5	2.7
Brillo - INTERIOR	gu	>100	>100	>100
Brillo - EXTERIOR	gu	>100	>100	>100
Rigidez Gurley DM/DT		9.0 / 9.7	11.6 / 11.4	10.2 / 10.6
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	2.8 / 5.1	3.9 / 4.9	4.4 / 5.1
Punción de aguja	g	1298	1365	1426

Tabla 11.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 6. Tres capas, superficies de Styrolux S/Tuftec P5051		
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Tuftec P5051		
Composición central		40% Adsyl 6C30F / 27% Koattro DP8310M / 33% Vistamaxx 3980FL		
Contracción DT				
60° C	%	-0.5	-0.5	-1
65° C	%	1.2	1.2	1
70° C	%	10	11	12

75° C	%	24	25	24
80° C	%	37	38	37
85° C	%	46	47	47
90° C	%	52	54	55
95° C	%	60	61	61
100° C	%	65	67	67
105° C	%	69	70	71
Tensión de contracción DT				
80° C	gramos	378	394	390
85° C	gramos	400	379	372
90° C	gramos	412	406	444
95° C	gramos	423	390	408
100° C	gramos	412	418	418
Contracción natural DT				
30° C	%	-0.3	-0.3	-0.3
35° C	%	0	0	0
40° C	%	1.3	1.3	1.3
45° C	%	3.0	3.3	3.0

Las tres estructuras del Ejemplo 6 también poseían un equilibrio de propiedades muy atractivo con la ausencia de bloqueo y la baja contracción natural en condiciones típicas de almacenamiento.

Ejemplo 7

Tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 7, fueron producidas por coextrusión, moldeadas en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 35 °C, estiradas en la dirección de la máquina (DM) 1.2X a 85 °C, luego estiradas en un marco tensor a 109 °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales con un 80% de Styrolux S en combinación

con el copolímero tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno Tuftec P2000. Las películas varían solo en el espesor total de la película y variaciones más pequeñas en el espesor de la capa superficial. Las propiedades se proporcionan en las tablas 12 y 13 a continuación.

Tabla 12.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 7. Tres capas, superficies de Styrolux S/Tuftec P2000		
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Tuftec P2000		
Composición central		40% Adsyl 6C30F / 27% Koattro DP8310M / 33% Vistamaxx 3980FL		
Rendimiento	in ² /lb	17,686	16,014	13,040
Densidad	g/cm ³	0.931	0.934	0.931
Espesor de película (calculado)	micras	43	47	58
Espesor de superficie (medido)	micras	6.6	8.9	11.1
Turbidez	%	1.6	1.7	1.9
Brillo – INTERIOR	gu	>100	>100	>100
Brillo - EXTERIOR	gu	>100	>100	>100
Rigidez Gurley DM/DT		4.3 / 6.4	7.2 / 7.4	12.1 / 14.7
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	2.2 / 2.7	3.1 / 3.7	5.9 / 6.6

Punción de aguja	g	1072	1070	1179
------------------	---	------	------	------

Tabla 13.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 7. Tres capas, superficies de Styrolux S/Tuftec P2000		
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Tuftec P2000		
Composición central		40% Adsyl 6C30F / 27% Koattro DP8310M / 33% Vistamaxx 3980FL		
Contracción DT				
60° C	%	-0.5	-0.5	-0.5
65° C	%	0	0	0
70° C	%	7	7	6
75° C	%	19	17	18
80° C	%	33	34	33
85° C	%	42	40	41
90° C	%	50	49	50
95° C	%	59	58	58
100° C	%	66	65	66
105° C	%	71	71	70
Tensión de contracción DT				
80° C	gramos	221	195	222
85° C	gramos	240	263	295
90° C	gramos	239	303	339
95° C	gramos	214	269	293
100° C	gramos	258	246	323
Contracción natural DT				

30° C	%	-0.3	-0.3	-0.3
35° C	%	-0.3	-0.3	-0.3
40° C	%	0.8	0.8	0.8
45° C	%	2.3	2	1.8

Las tres estructuras del Ejemplo 7 demostraron que se pueden lograr mejoras adicionales en la estabilidad (disminución de la contracción natural) en condiciones típicas de almacenamiento aumentando el contenido de estireno del componente SEBS de la capa superficial. Se lograron propiedades ópticas excepcionales con esta estructura superficial.

Ejemplo 8

Tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 8, fueron producidas por coextrusión, moldeadas en una secuencia de dos rodillos enfriadores a °C, estiradas en la dirección de la máquina (DM) 1.2X a °C, luego estiradas en un marco tensor a °C, enfriadas y se enrollaron como se describió anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales con 90 % de Styrolux S en combinación con copolímero dibloque de estireno-etileno-cobuteno Kraton G1726 y una composición central que también incorporaba Kraton G1726 a un nivel de 20 % en peso. Las películas varían solo en el espesor total de la película y variaciones más pequeñas en el espesor de la capa superficial. Las propiedades se proporcionan en las tablas 14 y 15 a continuación.

Tabla 14.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 8. Tres capas, superficies de Styrolux S/Kraton G1726
Composición superficial		90% Styrolux S / 10% Kraton G1726

Composición central		36% Adsyl 6C30F / 24% Koattro DP8310M / 20% Vistamaxx 3980FL / 20% Kraton G1726		
Rendimiento	in ² /lb	14,860	13,035	12,528
Densidad	g/cm ³	0.934	0.937	0.935
Espesor de película (calculado)	micras	51	58	60
Espesor de superficie (medido)	micras	9.4	10.8	10.6
Turbidez	%	6.3	6.6	6.8
Brillo - INTERIOR	gu	87	87	86
Brillo - EXTERIOR	gu	87	89	88
Bloqueo				
TA, 150 psi, 24 hrs	g/in	Sin bloqueo		
35° C, 150 psi, 3 hrs	g/in	Sin bloqueo		
Rigidez Gurley DM/DT		9.6 / 13.4	14.1 / 14.8	14.8 / 13.6
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	4.3 / 5.1	6.1 / 7.2	6.7 / 7.7
Punción de aguja	g	1343	1525	1748
CDF Estático/Cinético Interior/Interior Exterior/Exterior Interior/Exterior		0.77 / 0.77 0.70 / 0.68 0.72 / 0.70	0.76 / 0.79 0.62 / 0.67 0.75 / 0.73	0.74 / 0.75 0.69 / 0.67 0.60 / 0.65

Tabla 15.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 8. Tres capas, superficies de Styrolux S/Kraton G1726
---------------------------------	-------------------------	--

Composición superficial		90% Styrolux S / 10% Kraton G1726		
Composición central		36% Adsyl 6C30F / 24% Koattro DP8310M / 20% Vistamaxx 3980FL / 20% Kraton G1726		
Contracción DT				
60° C	%	0	0	0
65° C	%	6	4	5
70° C	%	26	23	16
75° C	%	29	28	30
80° C	%	42	42	44
85° C	%	53	53	51
90° C	%	60	60	58
95° C	%	66	64	65
100° C	%	69	67	70
105° C	%	71	70	72
Tensión de contracción DT				
80° C	gramos	413	389	438
85° C	gramos	411	432	490
90° C	gramos	432	434	525
95° C	gramos	451	447	508
100° C	gramos	414	398	437
Contracción natural DT				
30° C	%	0.5	0.5	0.5
35° C	%	1.0	0.8	0.8
40° C	%	3.0	2.8	2.8
45° C	%	5.3	5.0	4.8

Como muestra el Ejemplo 8, se observaron algunas reducciones en las propiedades ópticas (turbidez >6 %) con la incorporación de un copolímero de bloque de estireno-etileno-co-buteno con un contenido de estireno más bajo (<40 % en peso), en la capa superficial en relación con lo descrito anteriormente en los ejemplos 6 y 7, los cuales tenían un copolímero de estireno-etileno-co-buteno con alto contenido de estireno (> 40% en peso) en las capas superficiales. El perfil de rendimiento de contracción DT y las propiedades de rigidez de las películas fueron muy buenas.

Ejemplo 9

Tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como el Ejemplo 9, fueron producidas por coextrusión, coladas en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 35 °C, estiradas en la dirección de la máquina (DM) 1.2X a 85 °C, luego estiradas en un marco tensado a 96 °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas exteriores con un 80% de Styrolux S en combinación con el copolímero tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno Tuftec P1500. Las películas varían solo en el espesor total de la película y variaciones más pequeñas en el espesor de la superficie. Las propiedades se proporcionan en las tablas 16 y 17 a continuación.

Tabla 16.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 9. Tres capas, superficies de Styrolux S/Tuftec P1500		
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Tuftec P1500		
Composición central		40% Adsyl 6C30F / 27% Koattro DP8310M / 33% Vistamaxx 3980FL		
Rendimiento	in ² /lb	14,045	12,701	11,623
Densidad	g/cm ³	0.923	0.923	0.924
Espesor de película (calculado)	micras	54	60	65

Espesor de superficie (medido)	micras	8.0	6.7	11.8
Turbidez	%	7.1	7.3	8.1
Brillo – INTERIOR	gu	81	79	82
Brillo – EXTERIOR	gu	82	80	82
Rigidez Gurley DM/DT		8.8 / 10.6	13.6 / 13.8	15.3 / 15.8
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	3.1 / 4.3	5.8 / 7.3	5.7 / 7.6
Punción de aguja	g	1454	1718	1758

Tabla 17.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 9. Tres capas, superficies de Styrolux S/Tuftec P1500		
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Tuftec P1500		
Composición central		40% Adsyl 6C30F / 27% Koattro DP8310M / 33% Vistamaxx 3980FL		
Contracción DT				
60° C	%	-0.5	-0.5	-0.5
65° C	%	2	2.5	2
70° C	%	13	13	12
75° C	%	27	26	26
80° C	%	41	40	41
85° C	%	51	51	50
90° C	%	57	58	57
95° C	%	62	63	63

100° C	%	67	67	67
105° C	%	71	70	70
Tensión de contracción DT				
80° C	gramos	429	503	475
85° C	gramos	423	491	491
90° C	gramos	435	511	511
95° C	gramos	464	495	500
100° C	gramos	459	515	498
Contracción natural DT				
30° C	%	-0.3	-0.3	-0.3
35° C	%	0	0	0
40° C	%	1.8	2.0	1.8
45° C	%	4.0	4.5	3.8

Una vez más, se observó alguna reducción en las propiedades ópticas (turbidez > 6) en el Ejemplo 9 con el copolímero de tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno con menor contenido de estireno en las capas superficiales.

En una tercera modalidad de la presente invención, una película retráctil de tres capas incluye un núcleo y capas exteriores opuestas; siendo dicho núcleo más grueso que dichas capas superficiales. se incorpora una resina dura a la formulación central (sola o como un concentrado precompuesto en terpolímero de propileno-etileno-buteno). Se ha encontrado que esto mejora la rigidez general de la película, eleva la temperatura de iniciación del encogimiento DT de la película y mejora la estabilidad de la temperatura de almacenamiento de la película, así como también mejora las propiedades ópticas de la película con la adición de recuperación. Cada una de las capas superficiales incluye uno o más copolímeros de bloque de estireno-butadieno y, opcionalmente, uno o más polímeros de alto contenido de estireno del grupo que consiste en copolímero tribloque

de estireno-etileno-co-buteno-estireno, estireno-etileno-co-propileno- copolímero tribloque de estireno, copolímero dibloque estireno-etileno-co-buteno, copolímero dibloque estireno-etileno-co-propileno y combinaciones de dichos copolímeros tribloque y dibloque de estireno con alto contenido de estireno. La capa central incluye opcionalmente uno o más copolímeros tetrabloque, tribloque o dibloque de estireno en combinación con un terpolímero de propileno-etileno-buteno, un copolímero de buteno-etileno y un polímero elastomérico a base de propileno. A continuación, se muestra una estructura de película representativa de esta modalidad:

Tratamiento de corona (opcional)

~4-12 μm	capa superficial	80-100%	(65% Styrolux S / 35% Styrolux T SBC)
		0-20%	SEBS o SEP o SEPS

32-45 μm	capa central	30 - 40%	LYB Adsyl 6C30F Terpolímero
		20 - 27%	LYB Koattro DP8310M Copolímero de polibuteno-1
		15 - 33%	Vistamaxx 3980FL o Versify 3000
		0 - 20%	Copolímeros de bloque Kraton G SEPSEP o SEBS o SEPS o SEP o SEB
		1 - 16%	Plastolyn R1140 o Resina Dura equivalente

~4-12 μm	capa superficial	80-100%	(65% Styrolux S / 35% Styrolux T SBC)
		0-20%	SEBS o SEP o SEPS

Tratamiento de corona (opcional)

Estructuras tribloque estireno-etileno-co-buteno-estireno o tribloque estireno-etileno-co-propileno-estireno o dibloque estireno-etileno-co-buteno o dibloque estireno-etileno-co-propileno adecuadas para incorporar en la capa superficial de esta estructura están comercialmente disponibles de Asahi KASEI Corporation, Tokio, Japón, e incluyen los mismos copolímeros tribloque y dibloque identificados anteriormente con respecto a la segunda modalidad de esta invención.

El material de resina dura adecuado para la incorporación en el núcleo de poliolefina está disponible comercialmente en Eastman Chemical Company, Kingsport, TN e incluye:

Plastolyn R1140, resina hidrocarbonada alifática hidrogenada con una $T_g = 91\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un $PM=1.500\text{ g/mol}$

Regalite R1125, resina de hidrocarburo hidrogenado alifático con una $T_g = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un $PM = 1.200\text{ g/mol}$

Regalrez 1126, resina de hidrocarburo hidrogenado alifático con una $T_g = 67\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un $PM = 1.250\text{ g/mol}$

Regalrez 6108, resina hidrocarbonada mixta alifática/aromática con una $T_g = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un $PM=1.400\text{ g/mol}$

El material de resina dura adecuado para la incorporación en el núcleo de poliolefina también está disponible comercialmente en ExxonMobil, Houston, TX e incluye:

Escorez 5340, resina de hidrocarburo cicloalifático con $T_g = 86\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $PM=730\text{ g/mol}$

Escorez 5637, resina de hidrocarburo cicloalifático con $T_g = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $PM=820\text{ g/mol}$

Ejemplo 10

Cuatro películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 10, se fabricaron por coextrusión, se moldearon en una secuencia de dos rodillos enfriadores a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, se estiraron en la dirección de la máquina (DM) 1,1X a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego se estiraron en un bastidor tensor a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales con una combinación de Styrolux S y Styrolux T y una composición central que variaba con la sustitución del terpolímero de polipropileno con una mezcla precompuesta del terpolímero y resina dura (80% Adsyl 6C30F/20 % Plastolyn R1140) y la posterior introducción de Styrolux S y Styrolux T en el núcleo a concentraciones que simulan un 15 % en peso de recuperación. Las propiedades se proporcionan en las tablas 18 y 19 a continuación para dos espesores de película ($52\text{-}53\text{ }\mu\text{m}$ y $59\text{-}63\text{ }\mu\text{m}$ respectivamente).

Tabla 18.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 10. Películas simétricas de tres capas con superficies de Styrolux S/Styrolux T	
Composición superficial		65% Styrolux S / 35% Styrolux T	
Composición central		36% (80% Adsyl 6C30F /20% Plastolyn R1140) 24% Koattro DP8310M 20% Vistamaxx 3980FL 20% Kraton G1645	36% (80% Adsyl 6C30F/20% Plastolyn R1140) 21.5% Koattro DP8310M 18.5% Vistamaxx 3980FL 19.5% Kraton G1645 3% Styrolux S / 1.5% Styrolux T
Rendimiento	in ² /lb	14,438	13,816
Densidad	g/cm ³	0.944	0.953
Espesor de película (calculado)	micras	52	53
Espesor de superficie (medido)	micras	9.8	9.5
Turbidez	%	2.3	5.0
45° Brillo - INTERIOR	gu	>100	99
45° Brillo - EXTERIOR	gu	>100	100
Bloqueo			
TA, 150 psi, 24 hrs	g/in	Sin bloqueo	
35° C, 150 psi, 3 hrs	g/in	Sin bloqueo	
Rigidez Gurley DM/DT		9.8 / 11.9	8.0 / 10.5

Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	3.8 / 4.6	3.6 / 4.3
Contracción DT			
60° C	%	0.3	1
65° C	%	6	8
70° C	%	17	19
75° C	%	31	33
80° C	%	42	44
85° C	%	50	52
90° C	%	57	58
95° C	%	64	64
100° C	%	69	68
105° C	%	73	72
Tensión de contracción DT			
80° C	gramos	201	232
85° C	gramos	231	197
90° C	gramos	204	243
95° C	gramos	226	262
100° C	gramos	215	228
Contracción natural DT			
30° C	%	0.5	0.0
35° C	%	0.5	1.0
40° C	%	3.0	3.5
45° C	%	3.0	3.0

Tabla 19.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 10. Películas simétricas de tres capas con superficies de Styrolux S/Styrolux T	
Composición superficial		65% Styrolux S / 35% Styrolux T	
Composición central		36% (80% Adsyl 6C30F /20% Plastolyn R1140) 24% Koattro DP8310M 20% Vistamaxx 3980FL 20% Kraton G1645	36% (80% Adsyl 6C30F/20% Plastolyn R1140) 21.5% Koattro DP8310M 18.5% Vistamaxx 3980FL 19.5% Kraton G1645 3% Styrolux S / 1.5% Styrolux T
Rendimiento	in ² /lb	11,741	12,753
Densidad	g/cm ³	0.942	0.939
Espesor de película (calculado)	micras	63	59
Espesor de superficie (medido)	micras	11.3	10.4
Turbidez	%	2.5	5.5
45° Brillo - INTERIOR	gu	>100	96
45° Brillo - EXTERIOR	gu	>100	99
Bloqueo			
TA, 150 psi, 24 hrs	g/in	Sin bloqueo	
35° C, 150 psi, 3 hrs	g/in	Sin bloqueo	
Rigidez Gurley DM/DT		-- / --	9.2 / --
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	-- / --	4.5 / 4.9

Contracción DT			
60° C	%	0.3	1
65° C	%	5	8
70° C	%	16	18
75° C	%	29	32
80° C	%	41	43
85° C	%	50	52
90° C	%	57	59
95° C	%	64	65
100° C	%	68	70
105° C	%	71	73
Tensión de contracción DT			
80° C	gramos	241	217
85° C	gramos	256	210
90° C	gramos	227	228
95° C	gramos	248	221
100° C	gramos	237	232
Contracción natural DT			
30° C	%	0.0	0.0
35° C	%	0.5	0.5
40° C	%	2.5	3.5
45° C	%	2.0	3.0

La introducción de resina dura en el núcleo eleva la temperatura de inicio del encogimiento DT y mejora la estabilidad natural del encogimiento de la película. Con la adición del polímero empleado para la capa superficial en el núcleo al nivel que simula una recuperación del 15 %, la opacidad de la película aún está por debajo del nivel objetivo del 6 %.

En una cuarta modalidad de la presente invención, una película retráctil de tres capas incluye una capa central y capas exteriores opuestas. En esta modalidad, la estructura de la película es simétrica, con uno o más copolímeros de bloque de estireno-butadieno (dibloque o tribloque) como capas superficiales opuestas. La capa central incluye uno o más copolímeros de tribloque o dibloque de estireno-butadieno, uno o más copolímeros de tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno o copolímeros de dibloque de estireno-etileno-co-buteno, en combinación con un terpolímero de propileno-etileno-buteno o copolímero de propileno-etileno, un copolímero de buteno-etileno y un polímero elastomérico a base de propileno. Esta composición de la capa del núcleo es el resultado de simular la adición de recuperación al núcleo. Se ha encontrado que la adición de recuperación a estos niveles crea una opacidad significativa en la película. Opcionalmente, está presente la adición de un concentrado de TiO₂ con un soporte a base de polietileno para mejorar la opacidad y la blancura de las películas. A continuación, se muestra una estructura de película representativa de esta sexta modalidad que incluye los componentes opcionales.

Tratamiento de corona (opcional)

~4-12 μm capa superficial 80-100% (60-90% Styrolux S / 10-40% Styrolux T SBC)

0-20% ((SEBS o SEP o SEPS))

30-45 μm capa central 20 - 35% LYB Adsyl 6C30F Terpolímero o Adsyl 7415 XCP

10 - 25% LYB Koattro DP8310M Copolímero de polibuteno-1

10 - 30% Vistamaxx 3980FL o Versify 3000

10 - 60% Recuperación (Terpolímero, copolímero buteno-etileno,

elastómero basado en propileno, estireno etileno-
co-buteno- copolímero de bloque de estireno,
copolímero de bloque de estireno-butadieno)

0 – 10% Concentrado de TiO₂ a base de polietileno

~4-12 μm capa superficial 80-100% (60-80% Styrolux S / 20-40% Styrolux T
SBC)

0-20% ((SEBS o SEP o SEPS))

Tratamiento de corona (opcional)

Ejemplo 11

Como se describe a continuación, las películas que emplean al menos un 10% de regeneración en el núcleo están dentro del alcance de esta invención. Cuatro películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 11, se fabricaron por coextrusión, se moldearon en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 40 °C, se estiraron en la dirección de la máquina (DM) 1,1X a 85 °C y luego se estiraron en un bastidor tensor a 105 °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. La adición de recuperación al núcleo se simuló añadiendo al núcleo la mezcla de dos componentes de los copolímeros de bloque PS utilizados en la capa exterior de las películas antes descritas, en una cantidad que constituye el 10% en peso de la composición del núcleo. Los detalles de la formulación se especifican en la Tabla 20 a continuación. La Tabla 20 muestra la composición y las propiedades de cuatro (4) películas que incluyen el material reciclado al 10 % simulado en el núcleo; estas películas se diferencian entre sí únicamente en el espesor de la capa superficial y de la película. Como se muestra en la Tabla 20, los valores de turbidez se obtuvieron en el rango de aproximadamente 4-5%, que es un rango aceptable (el criterio es inferior al 6%). Además, la simulación de emplear un 10 % de recuperación en el núcleo, mediante la introducción en el núcleo de la mezcla de poliestireno empleada en las capas superficiales, no tuvo un efecto notable en otras propiedades relevantes de la película (brillo, bloqueo, resistencia a la perforación, etc.). En esta invención se pueden utilizar

niveles más altos de recuperación sin afectar negativamente a otras propiedades deseadas de la película. Dado que el uso de material regenerado puede proporcionar una ventaja económica significativa, en comparación con el uso de material virgen, sería deseable utilizar el mayor porcentaje posible de recuperación que no afecte negativamente a otras propiedades deseadas de la película.

Tabla 20.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 11. Película simétrica de tres capas con superficies de Styrolux S/Styrolux T – Simulación de recuperación al 10%			
Composición superficial		65% Styrolux S / 35% Styrolux T			
Composición central		36% Adsyl 6C30F / 22% Koattro DP8310M / 19% Vistamaxx 3980FL / 20% Kraton G1645 / 2% Styrolux S / 1% Styrolux T			
Rendimiento	in ² /lb	14,959	14,605	13,961	13,593
Densidad	g/cm ³	0.927	0.933	0.936	0.944
Espesor de película (calculado)	micras	51	52	54	55
Espesor de superficie (medido)	micras	6.1	7.8	8.6	10.1
Turbidez	%	5.1	4.1	4.6	3.8
45° Brillo – INTERIOR	gu	97	>100	>100	>100
45° Brillo – EXTERIOR	gu	97	100	100	>100
Bloqueo					
TA, 150 psi, 24 hrs	g/in	Sin bloqueo			
35° C, 150 psi, 3 hrs	g/in	Sin bloqueo			

Rigidez Gurley DM/DT		7.1 / 8.3	7.3 / 9.9	11.1 / 9.8	10.4 / 13.4
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	3.0 / 3.7	3.1 / 3.8	3.8 / 4.5	4.4 / 5.1
Punción de aguja	g	1,291	1,270	1,333	1,307
CDF Estático/Cinético					
Interior/Interior		0.56 / 0.56	0.63 / 0.63	0.60 / 0.57	0.49 / 0.49
Exterior/Exterior		0.55 / 0.55	0.49 / 0.50	0.51 / 0.50	0.52 / 0.50
Interior/Exterior		0.57 / 0.58	0.53 / 0.54	0.55 / 0.56	0.50 / 0.49

La adición de "recuperación" al núcleo tampoco tuvo ningún efecto medible sobre el rendimiento de contracción o la tensión de contracción de la estructura de la película, como se muestra en la Tabla 21 a continuación.

Tabla 21.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 11. Película simétrica de tres capas con superficies de Styrolux S/Styrolux T – Simulación de recuperación al 10%			
Composición superficial		65% Styrolux S / 35% Styrolux T			
Composición central		36% Adsyl 6C30F / 22% Koattro DP8310M / 19% Vistamaxx 3980FL / 20% Kraton G1645 / 2% Styrolux S / 1% Styrolux T			
Contracción DT					
60° C	%	2	2	1	1
65° C	%	11	11	10	10
70° C	%	24	22	23	22
75° C	%	35	34	35	34
80° C	%	44	44	44	44
85° C	%	51	50	51	52

90° C	%	58	57	59	60
95° C	%	64	63	64	65
100° C	%	68	68	68	69
105° C	%	71	70	70	71
Tensión de contracción DT					
80° C	gramos	236	310	317	302
85° C	gramos	293	315	307	299
90° C	gramos	296	320	329	310
95° C	gramos	290	335	330	312
100° C	gramos	288	359	317	319
Contracción natural DM/DT					
30° C	%	-0.5 / 0.5	-0.5 / 0.5	-0.5 / 0.5	-0.5 / 0.5
35° C	%	-0.5 / 1.0	-0.5 / 1.0	-0.5 / 1.0	-0.5 / 1.0
40° C	%	-0.5 / 4.5	-0.5 / 4.5	-0.5 / 4.2	-0.5 / 4.2
45° C	%	0 / 8.0	0 / 8.0	0 / 7.5	0 / 6.0

Ejemplo 12.

Niveles más altos de incorporación de recuperación en el núcleo de la película (>30 %) producen un nivel moderado de opacidad en la película mientras se mantiene la deseable flotabilidad de la estructura. Las estructuras de película con niveles más altos de recuperación proporcionan un enfoque rentable para la introducción de película retráctil blanca sólida flotante. Tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 12, fueron fabricadas por coextrusión, coladas en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 40 °C, estiradas en la dirección de la máquina (DM) 1.2X a 80 °C, luego estiradas en un marco tensor a 108 °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales con una

combinación de Styrolux S y Styrolux T y la capa central incluye uno o más copolímeros de estireno-butadieno tribloque o dibloque, uno o más tribloques de estireno-etileno-co-buteno-estireno o estireno-etileno-co -copolímeros dibloque de buteno, en combinación con un terpolímero de propileno-etileno-buteno o un copolímero de propileno-etileno, un copolímero de buteno-etileno y un polímero elastomérico a base de propileno. Esta composición de capa central es el resultado de simular la incorporación de recuperación en el núcleo a niveles (simulación de recuperación del 75%) que crean una opacidad significativa en la película.

Tabla 22.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 12. Película simétrica de tres capas – Simulación de recuperación al 75%		
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T		
Composición central		27% Adsyl 6C30F / 17% Koattro DP8310M / 20% Vistamaxx 3980FL / 25% Styrolux S / 6% Styrolux T / 5% Kraton G1643		
Rendimiento	in ² /lb	13,902	13,076	12,687
Densidad	g/cm ³	0.962	0.958	0.961
Espesor de película (calculado)	micras	53	56	58
Espesor de superficie (medido)	micras	9.6	11.0	10.1
Opacidad	%	23	24	24
Opacidad tras contracción a 95°C	%	28	31	30
Brillo - INTERIOR	gu	88	89	92
Brillo - EXTERIOR	gu	88	88	88
Rigidez Gurley DM/DT		10.6 / 9.9	12.7/ 14.7	16.7 / 15.0

Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	4.6 / 4.9	5.7 / 6.4	6.0 / 6.5
Punción de aguja	g	958	1070	1102

Tabla 23.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 12. Película simétrica de tres capas – Simulación de recuperación al 75%		
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T		
Composición central		27% Adsyl 6C30F / 17% Koattro DP8310M / 20% Vistamaxx 3980FL / 25% Styrolux S / 6% Styrolux T / 5% Kraton G1643		
Contracción DT				
60° C	%	-1	-1	-1
65° C	%	1	1.5	1.3
70° C	%	11	12	11
75° C	%	24	24	25
80° C	%	37	38	38
85° C	%	46	47	47
90° C	%	54	54	55
95° C	%	61	62	61
100° C	%	67	66	67
105° C	%	70	72	72
Tensión de contracción DT				
80° C	gramos	229	240	236
85° C	gramos	229	217	220
90° C	gramos	216	218	218
95° C	gramos	225	212	226

100° C	gramos	251	208	233
Contracción natural DT				
30° C	%	0	-0.3	-0.3
35° C	%	-0.2	-0.2	-0.2
40° C	%	1.3	1	1.3
45° C	%	1.5	1.5	1.5

Como se muestra en las tablas 22 y 23 anteriores, se mantiene un equilibrio atractivo de propiedades (densidad, rigidez, rendimiento de contracción DT y buena estabilidad de la temperatura de almacenamiento) incluso a niveles muy altos de recuperación.

Ejemplo 13

Como una ilustración adicional de los niveles más altos de recuperación para proporcionar un enfoque rentable para la introducción de una película retráctil blanca sólida flotante, se fabricaron tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 13, por coextrusión, moldeadas en una secuencia de dos rodillos enfriadores. a 40 °C, estirado en la dirección de la máquina (DM) 1,2X a 80 °C, luego estirado en un bastidor tensor a 108 °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales con una combinación de Styrolux S y Styrolux T y la capa central incluye uno o más copolímeros de estireno-butadieno tribloque o dibloque, uno o más tribloques de estireno-etileno-co-buteno-estireno o estireno-etileno-co -copolímeros dibloque de buteno, en combinación con un terpolímero de propileno-etileno-buteno o un copolímero de propileno-etileno, un copolímero de buteno-etileno y un polímero elastomérico a base de propileno. Esta composición de la capa central es el resultado de simular la incorporación de recuperación en el núcleo a niveles (simulación de 100 % de recuperación) que crean una opacidad significativa en la película.

Tabla 24.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 13. Película simétrica de tres capas – Simulación de recuperación al 100%		
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T		
Composición central		22.2% Adsyl 6C30F / 13.2% Koattro DP8310M / 16.2% Vistamaxx 3980FL / 34.7% Styrolux S / 8.7% Styrolux T / 5% Kraton G1643		
Rendimiento	in ² /lb	16,941	14,854	13,903
Densidad	g/cm ³	0.959	0.971	0.970
Espesor de película (calculado)	micras	43	49	52
Espesor de superficie (medido)	micras	8.7	12.0	11.1
Opacidad	%	18	18	20
Opacidad tras contracción a 95°C	%	27	27	27
Brillo - INTERIOR	gu	>100	>100	99
Brillo - EXTERIOR	gu	99	>100	98
Rigidez Gurley DM/DT		6.6 / 6.9	13.9 / 11.4	9.6 / 11.8
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	2.7 / 3.1	3.8 / 4.2	5.1 / 5.7
Punción de aguja	g	815	920	947

Tabla 25.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 13. Película simétrica de tres capas – Simulación de recuperación al 100%		
---------------------------------	-------------------------	--	--	--

Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T		
Composición central		22.2% Adsyl 6C30F / 13.2% Koattro DP8310M / 16.2% Vistamaxx 3980FL / 34.7% Styrolux S / 8.7% Styrolux T / 5% Kraton G1643		
Contracción DT				
60° C	%	-1	-1	-1
65° C	%	1	1.3	1.2
70° C	%	12	12	12
75° C	%	27	28	27
80° C	%	42	42	41
85° C	%	43	45	44
90° C	%	59	59	61
95° C	%	66	67	66
100° C	%	71	72	70
105° C	%	74	75	74
Tensión de contracción DT				
80° C	gramos	239	250	238
85° C	gramos	237	247	243
90° C	gramos	236	222	243
95° C	gramos	234	232	239
100° C	gramos	209	211	224
Contracción natural DT				
30° C	%	-0.2	-0.2	0
35° C	%	-0.2	-0.2	-0.2
40° C	%	1.2	1	1
45° C	%	1.5	1.5	1.5

Una vez más, como se muestra en las tablas 24 y 25 anteriores, se mantiene un equilibrio atractivo de propiedades (densidad, rigidez, rendimiento de contracción DT y buena estabilidad de la temperatura de almacenamiento) incluso en el nivel extremo de una estructura central que simula una composición 100 % recuperada.

En una quinta modalidad de la presente invención, una película retráctil de tres capas incluye una capa central y capas exteriores opuestas; siendo dichas capas superficiales más delgadas que dicha capa central. En esta modalidad, la estructura de la película es asimétrica, incluyendo uno o más polímeros de etileno-norborneno amorfos como una de las capas superficiales y uno o más copolímeros de bloque de estireno-butadieno (dibloque o tribloque) como la capa superficial opuesta. La resina dura se puede incorporar opcionalmente a la formulación del núcleo (sola o como un concentrado precompuesto en terpolímero Adsyl) para mejorar la rigidez general de la película y/o elevar la temperatura de inicio del encogimiento DT de la película y mejorar la estabilidad de la temperatura de almacenamiento de la película y /o mejorar las propiedades ópticas de la película con la adición de recuperación. La capa exterior que incluye uno o más copolímeros de bloque de estireno-butadieno (dibloque o tribloque) incluye opcionalmente uno o más polímeros con alto contenido de estireno del grupo que consiste en copolímeros de tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, estireno-etileno-co-propileno - copolímeros tribloque de estireno, copolímeros dibloque estireno-etileno-co-buteno, copolímeros dibloque estireno-etileno-co-propileno y combinaciones de dichos copolímeros tribloque y dibloque de alto contenido en estireno. La capa central incluye opcionalmente uno o más copolímeros tetrabloque, tribloque o dibloque de estireno, en combinación con un terpolímero de propileno-etileno-buteno, un copolímero de buteno-etileno y un polímero elastomérico a base de propileno. Además, se puede incluir opcionalmente una resina dura en el núcleo. A continuación, se muestra una estructura de película representativa de esta cuarta modalidad que incluye los componentes opcionales.

Tratamiento de corona (opcional)

~4-12 μm capa superficial 80-100% (80% Styrolux S / 20% Styrolux T SBC)
0-20% SEBS o SEP o SEPS

32-45 μm	capa central	30 - 40%	LYB Adsyl 6C30F Terpolímero
		20 - 27%	LYB Koattro DP8310M Copolímero de polibuteno-1
		20 - 33%	Vistamaxx 3980FL o Versify 3000
		0 - 20%	Copolímeros de bloque Kraton G SEPSEP o SEBS o SEPS o SEP o SEB
		0 - 12%	Plastolyn R1140 o Resina Dura equivalente

$\sim$ 4-12 μm	capa superficial	100%	35-65% Topas 8007F-600 COC
			65-35% Topas 9506F-500 COC

Tratamiento de corona (opcional)

1,259 / 5,000

Resultados de traducción

En la estructura de película asimétrica anterior, la presencia de un elastómero a base de propileno (Vistamaxx o Versify) en la capa central asegura un nivel adecuado de adhesión de la capa superficial de mezcla de COC a la estructura central de olefina. La presencia de una superficie de mezcla de COC afecta la temperatura de inicio del encogimiento y la tasa de respuesta del encogimiento con la temperatura (es decir, la pendiente del gráfico de respuesta del encogimiento con la temperatura). Esta estructura asimétrica también reduce el nivel de copolímero de estireno de alto índice de refracción presente en el núcleo (con la incorporación de recorte de borde y recuperación) que puede afectar negativamente las propiedades ópticas de la película.

Estructuras tribloque estireno-etileno-co-buteno-estireno o tribloque estireno-etileno-co-propileno-estireno o dibloque estireno-etileno-co-buteno o dibloque estireno-etileno-co-propileno adecuadas para incorporar en la capa superficial de esta estructura están comercialmente disponibles de Asahi KASEI Corporation, Tokio, Japón e incluyen los mismos copolímeros tribloque y dibloque identificados anteriormente con

respecto a la segunda modalidad de esta invención. Además, las resinas duras utilizables en esta invención incluyen las mismas resinas duras identificadas anteriormente con respecto a la tercera modalidad de esta invención.

Ejemplo 14

Tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 14, fueron fabricadas por coextrusión, moldeadas en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 35 °C, estiradas en la dirección de la máquina (DM) 1.2X a 85 °C, luego estiradas en un marco tensor a 99 °C. °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales asimétricas con una combinación de Styrolux S y Styrolux T en un lado y una combinación de 8007F-600 COC y 9506F-500 COC en el otro lado. Las propiedades se proporcionan en las tablas 26 y 27 a continuación.

Tabla 26.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 14. Estructura superficial asimétrica		
Composición superficial INTERIOR EXTERIOR		80% Styrolux S / 20% Styrolux T 40% Topas 8007F-600 / 60% Topas 9506F-500		
Composición central		40% Adsyl 6C30F / 20% Koattro DP8310M / 20% Vistamaxx 3980FL / 20% Kraton G1657		
Rendimiento	in ² /lb	15,241	13,903	13,516
Densidad	g/cm ³	0.927	0.923	0.926
Espesor de película (calculado)	micras	50	55	57
Espesor de superficie (medido)	micras	10.3	7.2	11.3

Turbidez	%	1.0	0.8	0.9
Brillo - INTERIOR	gu	>100	>100	>100
Brillo - EXTERIOR	gu	99	>100	100
Bloqueo				
TA, 150 psi, 24 hrs	g/in	Sin bloqueo		
35° C, 150 psi, 3 hrs	g/in	Sin bloqueo		
Rigidez Gurley DM		8.1	10.1	13.8
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	4.2 / 5.4	3.8 / 5.1	5.2 / 6.9
Punción de aguja	g	1122	1284	1298

Tabla 27.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 14. Estructura superficial asimétrica		
Composición superficial INTERIOR EXTERIOR		80% Styrolux S / 20% Styrolux T 40% Topas 8007F-600 / 60% Topas 9506F-500		
Composición central		40% Adsyl 6C30F / 20% Koattro DP8310M / 20% Vistamaxx 3980FL / 20% Kraton G1657		
Contracción DT				
60° C	%	0	0	0
65° C	%	5	5	5
70° C	%	13	14	13
75° C	%	28	28	28
80° C	%	46	44	46
85° C	%	53	54	53

90° C	%	61	62	62
95° C	%	67	67	68
100° C	%	70	72	71
105° C	%	74	73	74
Tensión de contracción DT				
80° C	gramos	476	467	525
85° C	gramos	493	512	604
90° C	gramos	562	540	605
95° C	gramos	501	532	574
100° C	gramos	509	508	492
Contracción natural DT				
30° C	%	0.5	0.5	0.5
35° C	%	1.0	1.0	1.0
40° C	%	3.5	3.0	3.25
45° C	%	5.0	5.25	5.25

El uso de capas superficiales asimétricas conduce a excelentes propiedades ópticas, muy buena rigidez de película y buena estabilidad de contracción natural.

En una sexta modalidad de la presente invención, una película retráctil de cinco capas incluye una capa central, capas superficiales opuestas y dos capas adhesivas intermedias interpuestas entre el núcleo y las dos capas superficiales; siendo dichas capas adhesivas intermedias y capas superficiales más delgadas que dicha capa central. En esta modalidad, la estructura de la película es simétrica, con uno o más copolímeros de bloque de estireno-butadieno (dibloque o tribloque) como capas superficiales opuestas y capas intermedias que consisten en mezclas de uno o más polímeros del grupo que consiste en estireno-etileno-co- copolímero tribloque de buteno-estireno, copolímero tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímero dibloque de estireno-etileno-co-buteno, copolímero dibloque de estireno-etileno-co-propileno y

al menos uno o más terpolímeros o copolímeros de polipropileno. La capa central incluye opcionalmente uno o más copolímeros tetrabloque, tribloque o dibloque de estireno, en combinación con un terpolímero de propileno-etileno-buteno, un copolímero de buteno-etileno y un polímero elastomérico a base de propileno. Además, se puede incluir opcionalmente una resina dura en la formulación del núcleo (sola o como un concentrado precompuesto en terpolímero de polipropileno) para mejorar la rigidez general de la película y/o elevar la temperatura de inicio del encogimiento DT de la película y mejorar la estabilidad de la temperatura de almacenamiento de la película y/o mejorar las propiedades ópticas de la película con la adición de regenerador. A continuación, se muestra una estructura de película representativa de esta sexta modalidad que incluye los componentes opcionales.

Tratamiento de corona (opcional)

~4-12 μm	capa superficial	80-100% (65 - 100% Styrolux S / 0 - 35% Styrolux T SBC)
---------------------	------------------	---

0-20% (SEBS o SEP o SEPS)

1.5 – 4.5 μm	capa intermedia	60-95% Copolímero de bloque Kraton G SEBS o SEPS
-------------------------	-----------------	--

5-40% LYB 6C30F Terpolímero o Copolímero

Total 8573

30-45 μm	capa central	30 - 40% LYB Adsyl 6C30F Terpolímero o Adsyl 7415XCP
---------------------	--------------	--

20 - 27% LYB Koattro DP8310M Copolímero de

polibuteno-1

20 - 33% Vistamaxx 3980FL o Versify 3000

0 - 20% Copolímeros de bloque Kraton G

SEPSEP o SEBS o SEPS o SEP o SEB

0 - 16% Plastolyn R1140 o Resina Dura

Equivalente

1.5 – 4.5 μm capa intermedia 60-95% Copolímero de Bloque Kraton G
SEBS o SEPS

5-40% LYB 6C30F Terpolímero o Copolímero

Total 8573

~4-12 μm capa superficial 80-100% (65 - 100% Styrolux S / 0 - 35%
Styrolux T SBC)

0-20% ((SEBS o SEP o SEPS))

Tratamiento de corona (opcional)

Ejemplo 15

Tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 15, fueron fabricadas por coextrusión, moldeadas en una secuencia de dos cilindros enfriadores a 35 °C, estiradas en la dirección de la máquina (DM) 1.2X a 85 °C, luego estiradas en un marco tensor a 103 °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales con una combinación de 80% Styrolux S y 20% Styrolux T. y una composición central que comprende terpolímero de polipropileno, copolímero de polibuteno-1 y copolímero elastomérico de propileno-etileno. Las capas intermedias son una mezcla de 65% Kraton G1643 y 35% Adsyl 6C30F. Las propiedades se proporcionan en las tablas 28 y 29 a continuación.

Tabla 28.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 15. Película simétrica de cinco capas
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T
Composición de capa intermedia		65% Kraton G1643 / 35% Adsyl 6C30F

Composición central		40% Adsyl 6C30F / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Rendimiento	in ² /lb	14,505	14,273	13,109
Densidad	g/cm ³	0.933	0.935	0.937
Espesor de película (calculado)	micras	52	53	57
Espesor de capa intermedia (medido)	micras	4.1	3.3	4.3
Espesor de superficie (medido)	micras	8.6	9.5	8.4
Turbidez	%	1.4	1.5	0.9
Brillo - INTERIOR	gu	>100	>100	>100
Brillo - EXTERIOR	gu	>100	>100	100
Bloqueo				
TA, 150 psi, 24 hrs	g/in	Sin bloqueo		
35° C, 150 psi, 3 hrs	g/in	Sin bloqueo		
Rigidez Gurley DM/DT		10.0 / 9.5	13.6 / 12.7	16.3 / 14.2
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	5.1 / 5.6	4.1 / 4.8	5.9 / 6.1
Punción de aguja	g	1417	1208	1395
CDF				
Estático/Cinético				
Interior/Interior		0.72 / 0.63	0.73 / 0.59	---
Exterior/Exterior		0.75 / 0.75	0.95 / 0.80	---
Interior/Exterior		0.80 / 0.71	0.68 / 0.65	---

Tabla 29.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 15. Película simétrica de cinco capas
---------------------------------	---------------------------------	--

Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T		
Composición de capa intermedia		65% Kraton G 1643 / 35% Adsyl 6C30F		
Composición central		40% Adsyl 6C30F / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Contracción DT				
60° C	%	1.5	1.7	1.5
65° C	%	10	10	9
70° C	%	21	21	21
75° C	%	27	27	26
80° C	%	41	43	40
85° C	%	52	52	51
90° C	%	59	59	60
95° C	%	64	63	64
100° C	%	68	69	70
105° C	%	71	71	72
Tensión de contracción DT				
80° C	gramos	309	304	345
85° C	gramos	368	350	406
90° C	gramos	355	353	411
95° C	gramos	337	331	370
100° C	gramos	321	334	336
Contracción natural DT				
30° C	%	0.5	0.5	0.5
35° C	%	1.0	1.0	1.0
40° C	%	1.5	1.0	1.25
45° C	%	6.5	6.25	6.5

Las películas de cinco capas exhiben un excelente equilibrio de óptica, rigidez y rendimiento de contracción DT. La estabilidad de contracción natural en condiciones de almacenamiento normales ($< 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) para la estructura de cinco capas mejora significativamente en relación con una estructura de 3 capas con el mismo elastómero tribloque de estireno-etileno/buteno-estireno en el núcleo (descrito en el Ejemplo 4).

Ejemplo 16

Tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 16, se fabricaron por coextrusión, se moldearon en una secuencia de dos rodillos enfriadores a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, se estiraron en la dirección de la máquina (DM) 1,2X a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego se estiraron en un marco tensor a $108\text{ }^{\circ}\text{C}$, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales con una combinación de 90% Styrolux S y 10% Styrolux T. y una composición central que comprende terpolímero de polipropileno, copolímero de polibuteno-1 y copolímero elastomérico de propileno-etileno. Las capas intermedias son una mezcla de 70% Kraton G1643 y 30% Adsyl 6C30F. Las propiedades se proporcionan en las tablas 30 y 31 a continuación.

Tabla 30.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 16. Película simétrica de cinco capas		
Composición superficial		90% Styrolux S / 10% Styrolux T		
Composición de capa intermedia		70% Kraton G1643 / 30% Adsyl 6C30F		
Composición central		40% Adsyl 6C30F / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Rendimiento	in ² /lb	18,158	16,660	16,016
Densidad	g/cm ³	0.940	0.933	0.936
Espesor de película (calculado)	micras	41	45	47

Espesor de capa intermedia (medido)	micras	3.6	3.8	3.8
Espesor de superficie (medido)	micras	6.8	10.8	9.6
Turbidez	%	1.2	0.9	1.4
Brillo - INTERIOR	gu	>100	>100	>100
Brillo - EXTERIOR	gu	>100	>100	>100
Rigidez Gurley DM/DT		6.5 / 7.2	5.9 / 9.5	7.2 / 7.9
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	2.5 / 3.0	2.1 / 2.4	4.0 / 5.4

Tabla 31.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 16. Película simétrica de cinco capas		
Composición superficial		90% Styrolux S / 10% Styrolux T		
Composición de capa intermedia		70% Kraton G 1643 / 30% Adsyl 6C30F		
Composición central		40% Adsyl 6C30F / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Contracción DT				
60° C	%	-1	-1	-1
65° C	%	1	1	1
70° C	%	13	12	11
75° C	%	28	27	28
80° C	%	39	38	38
85° C	%	50	51	50
90° C	%	62	62	62
95° C	%	62	62	62
100° C	%	70	69	69

105° C	%	72	71	72
Tensión de contracción DT				
85° C	gramos	169	174	199
90° C	gramos	232	195	226
95° C	gramos	212	209	241
100° C	gramos	213	206	234
Contracción natural DT				
35° C	%	0	0	0
40° C	%	0	0	0
45° C	%	2.5	2.5	2.5

Las películas de cinco capas exhiben un excelente equilibrio de óptica, rigidez y rendimiento de contracción DT. La contracción natural en condiciones normales de almacenamiento (< 40 °C) exhibe un alto grado de estabilidad (sin cambio dimensional DT durante 24 horas) para la estructura de cinco capas.

Ejemplo 17

Tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 17, fueron fabricadas por coextrusión, coladas en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 40 °C, estiradas en la dirección de la máquina (DM) 1.2X a 80 °C, luego estiradas en un marco tensor a 105 °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales de Styrolux S al 100% y una composición central que comprende terpolímero de polipropileno, copolímero de polibuteno-1 y copolímero elastomérico de propileno-etileno. Las capas intermedias son una mezcla de 70% Kraton G1643 y 30% Adsyl 6C30F. Las propiedades se proporcionan en las tablas 32 y 33 a continuación.

Tabla 32.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 17. Película simétrica de cinco capas		
Composición superficial		100% Styrolux S		
Composición de capa intermedia		70% Kraton G1643 / 30% Adsyl 6C30F		
Composición central		40% Adsyl 6C30F / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Rendimiento	in ² /lb	18,809	17,362	16,426
Densidad	g/cm ³	0.935	0.940	0.943
Espesor de película (calculado)	micras	40	43	45
Espesor de capa intermedia (medido)	micras	3.2	2.8	3.1
Espesor de superficie (medido)	micras	7.1	8.0	9.4
Turbidez	%	1.0	0.6	0.5
Brillo – INTERIOR	gu	>100	>100	>100
Brillo – EXTERIOR	gu	>100	>100	>100
Rigidez Gurley DM/DT		8.5 / 6.7	6.4 / 7.5	8.4 / 8.4
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	1.7 / 2.2	2.3 / 2.7	2.8 / 3.1

Tabla 33.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 17. Película simétrica de cinco capas		
Composición superficial		100% Styrolux S		
Composición de capa intermedia		70% Kraton G 1643 / 30% Adsyl 6C30F		

Composición central		40% Adsyl 6C30F / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Contracción DT				
60° C	%	-1	-1	-1
65° C	%	0	0	0
70° C	%	9	12	11
75° C	%	26	26	26
80° C	%	38	38	38
85° C	%	49	47	46
90° C	%	63	63	63
95° C	%	63	63	63
100° C	%	68	69	68
105° C	%	72	71	71
Tensión de contracción DT				
85° C	gramos	183	193	230
90° C	gramos	227	179	222
95° C	gramos	211	177	218
100° C	gramos	213	237	218
Contracción natural DT				
35° C	%	0	0	0
40° C	%	0	0	10
45° C	%	1.5	1.5	1.5

Las películas de cinco capas exhiben un excelente equilibrio de óptica, rigidez y rendimiento de contracción DT. La contracción natural en condiciones normales de almacenamiento (< 40 °C) exhibe un grado excepcional de estabilidad (sin cambio dimensional DT durante 24 horas) para la estructura de cinco capas.

Ejemplo 18

Tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 18, fueron producidas por coextrusión, moldeadas en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 40 °C, estiradas en la dirección de la máquina (DM) 1.2X a 80 °C, luego estiradas en un marco tensor a 108 °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales con una combinación de 80% Styrolux S y 20% Styrolux T. y una composición central que comprende copolímero de polipropileno-etileno de flujo en estado fundido fraccional, copolímero de polibuteno-1 y copolímero elastomérico de propileno-etileno. Las capas intermedias son una mezcla de 70 % de Kraton G1643 y 30 % de copolímero de alto etileno Total 8573. Las propiedades se proporcionan en las tablas 34 y 35 a continuación.

Tabla 34.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 18. Película simétrica de cinco capas		
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T		
Composición de capa intermedia		70% Kraton G1643 / 30% Total 8573		
Composición central		40% Adsyl 7415 XCP / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Rendimiento	in ² /lb	13,018	12,761	12,211
Densidad	g/cm ³	0.934	0.937	0.938
Espesor de película (calculado)	micras	58	59	61
Espesor de capa intermedia (medido)	micras	5.4	5.2	4.1
Espesor de superficie (medido)	micras	10.8	10.6	10.2
Turbidez	%	2.2	2.7	2.4
Brillo – INTERIOR	gu	>100	>100	>100
Brillo – EXTERIOR	gu	>100	>100	>100

Rigidez Gurley DM/DT		12.1 / 15.1	14.9 / 16.4	14.5 / 15.7
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	5.6 / 6.1	6.6 / 7.1	7.3 / 8.1
Punción de aguja	g	1111	1070	1162

Tabla 35.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 18. Película simétrica de cinco capas		
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T		
Composición de capa intermedia		70% Kraton G1643 / 30% Total 8573		
Composición central		40% Adsyl 7415 XCP / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Contracción DT				
60° C	%	0	0	-0.3
65° C	%	4	4	4
70° C	%	14	14	14
75° C	%	25	25	26
80° C	%	33	32	34
85° C	%	39	39	40
90° C	%	46	46	47
95° C	%	52	53	54
100° C	%	57	57	59
105° C	%	63	64	64
Tensión de contracción DT				
80° C	gramos	458	426	433
85° C	gramos	453	425	431

90° C	gramos	458	428	462
95° C	gramos	447	425	462
100° C	gramos	481	469	460
Contracción natural DT				
30° C	%	0	0	0
35° C	%	0.5	0.5	0.5
40° C	%	2.5	2.5	2.5
45° C	%	3	3	3

Las películas de cinco capas del Ejemplo 18 ilustran que los copolímeros de propileno-etileno se pueden sustituir por el componente de terpolímero de la composición de la capa intermedia mientras conservan las características clave de rendimiento de la película (flotación, turbidez < 6 %, contracción a 95 °C > 50 %). Se observó cierto aumento en la tensión de contracción y una reducción de la contracción natural a la temperatura más alta (45°C) con respecto a las películas del Ejemplo 15, en consonancia con la mayor rigidez del copolímero.

Ejemplo 19

Tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 19, fueron producidas por coextrusión, moldeadas en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 40 °C, estiradas en la dirección de la máquina (DM) 1.2X a 80 °C, luego estiradas en un marco tensor a 105 °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales con una combinación de 80% Styrolux S y 20% Styrolux T. y una composición central que comprende copolímero de polipropileno-etileno de flujo en estado fundido fraccional, copolímero de polibuteno-1 y copolímero elastomérico de propileno-etileno. Las capas intermedias son una mezcla de 70 % Kraton G1643 y 30 % de terpolímero Adsyl 6C30F. La sustitución de un copolímero de propileno-etileno de índice de flujo de fusión fraccional en el núcleo de la película en lugar del terpolímero de índice de flujo de fusión más alto de los Ejemplos 15 proporciona mejoras en la estabilidad de extrusión y la resistencia del

fundido de extrusión. Las propiedades se proporcionan en las tablas 36 y 37 a continuación.

Tabla 36.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 19. Película simétrica de cinco capas		
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T		
Composición de capa intermedia		70% Kraton G1643 / 30% Adsyl 6C30F		
Composición central		40% Adsyl 7415 XCP / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Rendimiento	in ² /lb	20,313	17,201	16,901
Densidad	g/cm ³	0.953	0.958	0.946
Espesor de película (calculado)	micras	36	43	44
Espesor de capa intermedia (medido)	micras	3.7	3.5	4.7
Espesor de superficie (medido)	micras	7.9	10.0	10.5
Turbidez	%	1.1	1.0	1.5
Brillo – INTERIOR	gu	>100	>100	>100
Brillo – EXTERIOR	gu	>100	>100	>100
Rigidez Gurley DM/DT		4.3 / 3.9	5.0 / 6.0	7.3 / 7.2
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	1.7 / 1.9	2.8 / 3.1	2.4 / 2.9
Punción de aguja	g	631	912	873

Tabla 37.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 19. Película simétrica de cinco capas		
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T		
Composición de capa intermedia		70% Kraton G1643 / 30% Adsyl 6C30F		
Composición central		40% Adsyl 7415 XCP / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Contracción DT				
60° C	%	0	0	-0.2
65° C	%	4.7	4.2	4.7
70° C	%	16	17	16
75° C	%	31	29	32
80° C	%	40	40	40
85° C	%	47	48	48
90° C	%	53	54	54
95° C	%	59	59	58
100° C	%	64	64	61
105° C	%	68	68	66
Tensión de contracción DT				
80° C	gramos	268	253	352
85° C	gramos	310	298	320
90° C	gramos	312	288	322
95° C	gramos	232	287	287
100° C	gramos	304	260	300
Contracción natural DT				
30° C	%	0	0	0
35° C	%	0.3	0.3	0.5
40° C	%	2.5	2.7	2.7

45° C	%	3.5	3	3
-------	---	-----	---	---

Se observaron películas de cinco capas con una combinación equilibrada y atractiva de propiedades ópticas, rendimiento de contracción, baja tensión de contracción y contracción natural estable a temperaturas de almacenamiento típicas.

Ejemplo 20

Tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 20, fueron fabricadas por coextrusión, moldeadas en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 40 °C, estiradas en la dirección de la máquina (DM) 1.2X a 85 °C, luego estiradas en un marco tensor a 105 °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas exteriores de 100% de Styrolux S y una composición central que comprende copolímero de polipropileno-etileno de flujo en estado fundido fraccional, copolímero de polibuteno-1 y copolímero elastomérico de propileno-etileno. Las capas intermedias son una mezcla de 70 % Kraton G1643 y 30 % de terpolímero Adsyl 6C30F. La sustitución de un copolímero de propileno-etileno de índice de flujo de fusión fraccional en el núcleo de la película en lugar del terpolímero de índice de flujo de fusión más alto del Ejemplo 17 proporciona mejoras en la estabilidad de extrusión y la resistencia del fundido de extrusión. Las propiedades se proporcionan en las tablas 38 y 39 a continuación.

Tabla 38.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 20. Película simétrica de cinco capas		
Composición superficial		100% Styrolux S		
Composición de capa intermedia		70% Kraton G1643 / 30% Adsyl 6C30F		
Composición central		40% Adsyl 7415 XCP / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Rendimiento	in ² /lb	20,313	17,201	16,901

Densidad	g/cm ³	0.953	0.958	0.946
Espesor de película (calculado)	micras	36	43	44
Espesor de capa intermedia (medido)	micras	3.7	3.5	4.7
Espesor de superficie (medido)	micras	7.9	10.0	10.5
Turbidez	%	1.1	1.0	1.5
Brillo - INTERIOR	gu	>100	>100	>100
Brillo - EXTERIOR	gu	>100	>100	>100
Rigidez Gurley DM/DT		4.3 / 3.9	5.0 / 6.0	7.3 / 7.2
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	1.7 / 1.9	2.8 / 3.1	2.4 / 2.9
Punción de aguja	g	631	912	873

Tabla 39.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 20. Película simétrica de cinco capas		
Composición superficial		100% Styrolux S		
Composición de capa intermedia		70% Kraton G1643 / 30% Adsyl 6C30F		
Composición central		40% Adsyl 7415 XCP / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Contracción DT				
60° C	%	0	0	-0.2
65° C	%	4.7	4.2	4.7
70° C	%	16	17	16
75° C	%	31	29	32
80° C	%	40	40	40

85° C	%	47	48	48
90° C	%	53	54	54
95° C	%	59	59	58
100° C	%	64	64	61
105° C	%	68	68	66
Tensión de contracción DT				
80° C	gramos	268	253	352
85° C	gramos	310	298	320
90° C	gramos	312	288	322
95° C	gramos	232	287	287
100° C	gramos	304	260	300
Contracción natural DT				
30° C	%	0	0	0
35° C	%	0.3	0.3	0.5
40° C	%	2.5	2.7	2.7
45° C	%	3.5	3	3

Se observaron películas de cinco capas con una combinación equilibrada y atractiva de propiedades ópticas, rendimiento de contracción, baja tensión de contracción y contracción natural estable a temperaturas de almacenamiento típicas.

Ejemplo 21

Tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 21, fueron producidas por coextrusión, coladas en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 40 °C, estiradas en la dirección de la máquina (DM) 1.2X a 80 °C, luego estiradas en un marco tensor a 108 °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales con una combinación de 80 % de Styrolux S y 20 % de Styrolux T y una composición central que comprende un concentrado de 60 % de copolímero de polipropileno-etileno de flujo en estado fundido fraccionado y 40 % de Resina dura Plastolyn R1140, copolímero de polibuteno-1 y copolímero

elastomérico de propileno-etileno. Las capas intermedias son una mezcla de 70 % Kraton G1643 y 30 % de terpolímero Adsyl 6C30F. Las propiedades se proporcionan en las tablas 40 y 41 a continuación.

Tabla 40.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 21. Película simétrica de cinco capas		
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T		
Composición de capa intermedia		70% Kraton G1643 / 30% Adsyl 6C30F		
Composición central		40% (60% Adsyl 7415 XCP/40% Plastolyn R1140) Concentrado) / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Rendimiento	in ² /lb	13,639	12,717	12,271
Densidad	g/cm ³	0.947	0.935	0.944
Espesor de película (calculado)	micras	54	59	61
Espesor de capa intermedia (medido)	micras	5.3	4.7	4.8
Espesor de superficie (medido)	micras	8.5	11.1	10.7
Turbidez	%	1.1	0.8	1.0
Brillo – INTERIOR	gu	>100	>100	>100
Brillo - EXTERIOR	gu	>100	>100	>100
Rigidez Gurley DM/DT		11.3/ 12.5	12.7 / 15.8	20.1 / 17.4
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	5.0 / 5.7	5.3 / 6.3	6.4 / 7.2
Punción de aguja	g	935	1052	1081

Tabla 41.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 21. Película simétrica de cinco capas		
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T		
Composición de capa intermedia		70% Kraton G1643 / 30% Adsyl 6C30F		
Composición central		40% (60% Adsyl 7415 XCP/40% Plastolyn R1140) Concentrado) / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Contracción DT				
60° C	%	0	-0.2	0
65° C	%	2.5	2.7	2.8
70° C	%	16	16	17
75° C	%	30	30	31
80° C	%	43	41	44
85° C	%	50	50	51
90° C	%	58	58	59
95° C	%	64	62	63
100° C	%	68	68	69
105° C	%	71	71	73
Tensión de contracción DT				
80° C	gramos	267	273	264
85° C	gramos	268	259	280
90° C	gramos	273	276	293
95° C	gramos	292	301	298
100° C	gramos	294	308	298

Contracción natural DT				
30° C	%	0	0	0
35° C	%	0.5	0	0.3
40° C	%	2	2	2
45° C	%	2.5	2.5	2.5

La introducción de resina dura en el núcleo proporciona una mejora de las propiedades de la película, incluida la rigidez, el rendimiento de contracción, menor tensión de contracción y estabilidad de contracción natural a las temperaturas de almacenamiento más altas.

Ejemplo 22

Tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 22, fueron producidas por coextrusión, moldeadas en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 40 °C, estiradas en la dirección de la máquina (DM) 1.2X a 80 °C, luego estiradas en un marco tensor a 108 °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales con una combinación de 80 % Styrolux S y 20 % Styrolux T y una composición central que comprende un concentrado de 60 % de copolímero de polipropileno-etileno de flujo de fusión fraccional y 40 % de resina dura Plastolyn R1140, polipropileno de flujo de fusión fraccional, copolímero, copolímero de polibuteno-1 y copolímero elastomérico de propileno-etileno. Las capas intermedias son una mezcla de 70 % Kraton G1643 y 30 % de terpolímero Adsyl 6C30F. Las propiedades se proporcionan en la tabla 42 y la tabla 43 a continuación.

Tabla 42.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 22. Película simétrica de cinco capas
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T

Composición de capa intermedia		70% Kraton G1643 / 30% Adsyl 6C30F		
Composición central		30% (60% Adsyl 7415 XCP/40% Plastolyn R1140) Concentrado) / 10% Adsyl 7415 XCP/ 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Rendimiento	in ² /lb	13,582	12,584	11,481
Densidad	g/cm ³	0.941	0.940	0.945
Espesor de película (calculado)	micras	55	59	65
Espesor de capa intermedia (medido)	micras	3.9	4.7	4.9
Espesor de superficie (medido)	micras	10.2	9.2	11.1
Turbidez	%	1.0	0.7	1.1
Brillo – INTERIOR	gu	>100	>100	>100
Brillo – EXTERIOR	gu	>100	>100	>100
Rigidez Gurley DM/DT		12.9 / 13.4	12.9 / 17.6	18.7 / 26.4
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	4.9 / 6.3	6.8 / 7.4	8.5 / 9.7
Punción de aguja	g	878	1147	1151

Tabla 43.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 22. Película simétrica de cinco capas
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T
Composición de capa intermedia		70% Kraton G1643 / 30% Adsyl 6C30F

Composición central		30% (60% Adsyl 7415 XCP/40% Plastolyn R1140) Concentrado) / 10% Adsyl 7415 XCP/ 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Contracción DT				
60° C	%	-0.8	-0.5	-0.7
65° C	%	2	2	2
70° C	%	15	15	14
75° C	%	29	27	29
80° C	%	40	38	40
85° C	%	48	45	48
90° C	%	54	52	55
95° C	%	60	61	61
100° C	%	67	67	68
105° C	%	71	70	70
Tensión de contracción DT				
80° C	gramos	297	311	312
85° C	gramos	313	326	311
90° C	gramos	298	315	295
95° C	gramos	305	303	324
100° C	gramos	316	292	332
Contracción natural DT				
30° C	%	0	0	0
35° C	%	0	0.2	0.2
40° C	%	2	2	2
45° C	%	2.5	2	2

Una vez más, los beneficios de la introducción de resina dura en el núcleo se ilustran mediante la excelente combinación de propiedades ópticas, rigidez, rendimiento de contracción y estabilidad dimensional de la película en condiciones de almacenamiento.

Ejemplo 23

Tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 23, fueron producidas por coextrusión, moldeadas en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 35 °C, estiradas en la dirección de la máquina (DM) 1.2X a 85 °C, luego estiradas en un marco tensor a 96 °C. °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales con una combinación de 80% Styrolux S y 20% Styrolux T y una composición central que comprende terpolímero de polipropileno, copolímero de polibuteno-1 y copolímero elastomérico de propileno-etileno. Las capas intermedias son una mezcla de 70% en peso de copolímero de bloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno Tuftec P2000 y 30% en peso de terpolímero de propileno-etileno-buteno Adsyl 6C30F. Las propiedades se proporcionan en las tablas 44 y 45 a continuación.

Tabla 44.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 23. Película simétrica de cinco capas		
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T		
Composición de capa intermedia		70% Tuftec P2000/30% Adsyl 6C30F		
Composición central		40% Adsyl 6C30F / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Rendimiento	in ² /lb	16,045	13,686	13,576
Densidad	g/cm ³	0.944	0.940	0.936
Espesor de película (calculado)	micras	46	55	55
Espesor de capa intermedia (medido)	micras	2.8	3.0	3.8
Espesor de superficie (medido)	micras	9.3	8.6	9.3

Turbidez	%	1.3	1.2	1.2
Brillo - INTERIOR	gu	>100	>100	>100
Brillo - EXTERIOR	gu	>100	>100	>100
Rigidez Gurley DM/DT		8.1 / 8.3	10.7 / 12.2	11.8 / 13.1
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	2.9 / 3.3	4.5 / 6.5	5.0 / 6.2
Punción de aguja	g	1201	1256	1306

Tabla 45.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 23. Película simétrica de cinco capas		
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T		
Composición de capa intermedia		70% Tuftec P2000/30% Adsyl 6C30F		
Composición central		40% Adsyl 6C30F / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Contracción DT				
60° C	%	0	0	0
65° C	%	8	7	7
70° C	%	21	20	21
75° C	%	34	33	33
80° C	%	48	48	48
85° C	%	53	55	55
90° C	%	61	61	61
95° C	%	65	66	66
100° C	%	68	70	69
105° C	%	70	72	71

Tensión de contracción DT				
80° C	gramos	482	530	525
85° C	gramos	494	532	567
90° C	gramos	514	554	552
95° C	gramos	507	534	581
100° C	gramos	476	541	600
Contracción natural DT				
30° C	%	0	0	0
35° C	%	-0.5	-0.5	-0.5
40° C	%	3.5	3.5	3.5

Se observó una excelente combinación de propiedades ópticas, rigidez, rendimiento de contracción y estabilidad dimensional de la película en condiciones de almacenamiento.

En una séptima modalidad de la presente invención, una película retráctil de cinco capas incluye una capa central, dos capas adhesivas intermedias y capas superficiales opuestas; siendo dichas capas adhesivas intermedias y capas superficiales más delgadas que dicha capa central. En esta modalidad, la estructura de la película es simétrica, con uno o más copolímeros de bloque de estireno-butadieno (dibloque o tribloque) como capas superficiales opuestas y capas intermedias que consisten en mezclas de uno o más polímeros del grupo que consiste en estireno-etileno-co- copolímero tribloque de buteno-estireno, copolímero tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímero dibloque de estireno-etileno-co-buteno, copolímero dibloque de estireno-etileno-co-propileno y al menos uno o más terpolímeros o copolímeros de polipropileno. La capa central incluye uno o más copolímeros tribloque o dibloque de estireno-butadieno, uno o más copolímeros tribloque de estireno-etileno/buteno-estireno o copolímeros dibloque de estireno-etileno/buteno, en combinación con un terpolímero de propileno-etileno-buteno o propileno-etileno copolímero, un copolímero de buteno-etileno y un polímero elastomérico a base de propileno. Esta composición de la capa del núcleo es el resultado de simular la adición de recuperación en el núcleo a

niveles que crean una opacidad significativa en la película. Opcionalmente, está presente un concentrado de TiO_2 con un soporte a base de polímero de etileno para mejorar la opacidad y la blancura de las películas. A continuación, se muestra una estructura de película representativa de esta sexta modalidad que incluye los componentes opcionales.

Tratamiento de corona (opcional)

~4-12 μm	capa superficial	80-100% (80% Styrolux S / 20% Styrolux T SBC) 0-20% ((SEBS o SEP o SEPS))

1.5 – 4.5 μm	capa intermedia	60-95% Copolímero de bloque Kraton G SEBS o SEPS 5-40% LYB 6C30F Terpolímero o Copolímero Total 8573

30-45 μm	capa central	20 - 35% LYB Adsyl 6C30F Terpolímero o Adsyl 7415 XCP 10 - 25% LYB Koattro DP8310M Copolímero de polibuteno-1 10 - 30% Vistamaxx 3980FL o Versify 3000 10 - 60% Reclaim (Terpolímero, copolímero de buteno-etileno elastómero a base de propileno, copolímero de bloque estireno etileno/buteno-estireno, copolímero de bloque estireno-butadieno) 0 – 10% Concentrado de TiO_2 a base de polietileno

1.5 – 4.5 μm	capa intermedia	60-95% Copolímero de bloque Kraton G SEBS o SEPS

5-40% LYB 6C30F Terpolímero o Copolímero Total

8573

~4-12 μm capa superficial 80-100% (80% Styrolux S / 20% Styrolux T SBC)

0-20% ((SEBS o SEP o SEPS))

Tratamiento de corona (opcional)

Ejemplo 24

Tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 24, fueron producidas por coextrusión, moldeadas en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 40 °C, estiradas en la dirección de la máquina (DM) 1.2X a 80 °C, luego estiradas en un marco tensor a 108 °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales con una combinación de 80 % Styrolux S y 20 % Styrolux T y la capa central incluye uno o más copolímeros de estireno-butadieno tribloque o dibloque, uno o más tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno o estireno -copolímeros dibloque de etileno-co-buteno, en combinación con un terpolímero de propileno-etileno-buteno o un copolímero de propileno-etileno, un copolímero de buteno-etileno y un polímero elastomérico a base de propileno. Esta composición de la capa del núcleo es el resultado de incorporar recuperación en el núcleo a niveles que crean una opacidad significativa en la película. Las capas intermedias son una mezcla de 70% Kraton G1643 y 30% Adsyl 6C30F. Las propiedades se proporcionan en las tablas 46 y 47 a continuación.

Tabla 46.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 24. Película simétrica de cinco capas
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T

Composición de capa intermedia		70% Kraton G1643 / 30% Adsyl 6C30F		
Composición central		31% Adsyl 6C30F / 18% Koattro DP8310M / 24.3% Vistamaxx 3980FL / 17.3% Styrolux S / 4.4% Styrolux T / 5% Kraton G1643		
Rendimiento	in ² /lb	13,089	12,531	12,027
Densidad	g/cm ³	0.949	0.954	0.953
Espesor de película (calculado)	micras	57	59	61
Espesor de capa intermedia (medido)	micras	4.2	4.4	3.3
Espesor de superficie (medido)	micras	8.7	11.5	9.5
Opacidad	%	22	21	22
Opacidad tras contracción a 95°C	%	27	27	27
Brillo – INTERIOR	gu	89	88	87
Brillo – EXTERIOR	gu	88	89	88
Rigidez Gurley DM/DT		15.0 / 15.1	15.8 / 15.5	14.3 / 15.8
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	6.5 / 6.8	5.4 / 6.8	6.9 / 7.6
Punción de aguja	g	1123	1167	1197

Tabla 47.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 24. Película simétrica de cinco capas
Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T

Composición de capa intermedia		70% Kraton G1643 / 30% Adsyl 6C30F		
Composición central		31% Adsyl 6C30F / 18% Koattro DP8310M / 24.3% Vistamaxx 3980FL / 17.3% Styrolux S / 4.4% Styrolux T / 5% Kraton G1643		
Contracción DT				
60° C	%	-0.8	-0.5	-1
65° C	%	1.3	1	1
70° C	%	12	12	12
75° C	%	24	22	24
80° C	%	36	34	34
85° C	%	44	44	43
90° C	%	50	52	49
95° C	%	59	59	57
100° C	%	64	66	64
105° C	%	70	71	70
Tensión de contracción DT				
80° C	gramos	232	226	224
85° C	gramos	231	220	228
90° C	gramos	219	219	230
95° C	gramos	210	216	218
100° C	gramos	215	223	243
Contracción natural DT				
30° C	%	0	0	0
35° C	%	0	0	0
40° C	%	1.5	1.5	1.5
45° C	%	1.5	1.5	1.5

El Ejemplo 24 anterior ilustra que se pueden incorporar altos niveles de recuperación en el núcleo de la película mientras se mantiene la flotabilidad de la película (densidad inferior a 1,0 g/cm³). Reclaim es compatible en las estructuras centrales y no afecta negativamente la capacidad de producir una película orientada DT de alta calidad con un buen equilibrio de propiedades. Como se ilustra en el siguiente Ejemplo 25, esto proporciona una película base excelente para la introducción posterior de un agente de opacidad (TiO₂) en cantidad suficiente para producir una película blanca sólida manteniendo una densidad por debajo de 1 g/cm³.

Ejemplo 25

Tres películas adicionales, identificadas de manera grupal como Ejemplo 25, fueron producidas por coextrusión, moldeadas en una secuencia de dos rodillos enfriadores a 40 °C, estiradas en la dirección de la máquina (DM) 1.2X a 80 °C, luego estiradas en un marco tensor a 108 °C, enfriado y enrollado como se describe anteriormente. Todas las películas contenían capas superficiales con una combinación de 80 % Styrolux S y 20 % Styrolux T y la capa central incluye uno o más copolímeros de estireno-butadieno tribloque o dibloque, uno o más tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno o estireno -copolímeros de dibloque de etileno-co-buteno, en combinación con un terpolímero de propileno-etileno-buteno o un copolímero de propileno-etileno, un copolímero de buteno-etileno, un polímero elastomérico a base de propileno y un concentrado de TiO₂ al 70 % en un soporte de LDPE. Esta composición de la capa del núcleo es el resultado de simular la incorporación de recuperación en el núcleo a niveles que crean una opacidad significativa en la película. La opacidad se mejora aún más mediante la introducción de TiO₂ con un soporte de polímero de etileno que no interfiere con el rendimiento de contracción de la película. Las capas intermedias son una mezcla de 70% Kraton G1643 y 30% Adsyl 6C30F. Las propiedades se proporcionan en las tablas 48 y 49 a continuación.

Tabla 48.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 25. Película simétrica de cinco capas
---------------------------------	-------------------------	--

Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T		
Composición de capa intermedia		70% Kraton G1643 / 30% Adsyl 6C30F		
Composición central		30% Adsyl 6C30F / 17% Koattro DP8310M / 21.3% Vistamaxx 3980FL / 17.3% Styrolux S / 4.4% Styrolux T / 5% Kraton G1643 / 5% POLYBATCH White 8000 EC		
Rendimiento	in ² /lb	12,789	12,564	12,444
Densidad	g/cm ³	0.972	0.974	0.968
Espesor de película (calculado)	micras	56	57	58
Espesor de capa intermedia (medido)	micras	4.2	4.9	4.0
Espesor de superficie (medido)	micras	10.1	9.8	9.2
Opacidad tras producción	%	63	62	61
Opacidad tras contracción a 95°C	%	67	66	66
Brillo - INTERIOR	gu	65	65	63
Brillo - EXTERIOR	gu	60	65	66
Rigidez Gurley DM/DT		15.1 / 16.1	14.8 / 14.9	14.2 / 18.0
Rigidez a la flexión DM/DT	g/in	6.5 / 7.6	5.9 / 5.9	6.2 / 6.7
Punción de aguja	g	1137	1219	1101

Tabla 49.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 25. Película simétrica de cinco capas
--------------------------	------------------	---

Composición superficial		80% Styrolux S / 20% Styrolux T		
Composición de capa intermedia		70% Kraton G1643 / 30% Adsyl 6C30F		
Composición central		30% Adsyl 6C30F / 17% Koattro DP8310M / 21.3% Vistamaxx 3980FL / 17.3% Styrolux S / 4.4% Styrolux T / 5% Kraton G1643 / 5% POLYBATCH White 8000 EC		
Contracción DT				
60° C	%	-1	-1	-1
65° C	%	1	1	1
70° C	%	12	12	12
75° C	%	23	23	24
80° C	%	34	35	37
85° C	%	43	44	45
90° C	%	49	50	51
95° C	%	56	58	58
100° C	%	64	64	64
105° C	%	70	71	70
Tensión de contracción DT				
80° C	gramos	233	240	225
85° C	gramos	217	223	240
90° C	gramos	221	229	227
95° C	gramos	218	218	225
100° C	gramos	216	230	205
Contracción natural DT				
30° C	%	-0.3	-0.2	0
35° C	%	-0.2	-0.2	0

40° C	%	1.5	1.3	1.5
45° C	%	1.5	1.5	1.5

La capacidad de incorporar un alto nivel de recuperación en el núcleo de la película y la introducción de bajos niveles de agente de opacidad mientras se mantiene una densidad inferior a $1,0 \text{ g/cm}^3$ se muestra en el Ejemplo 25 anterior. Un excelente equilibrio general de opacidad, rigidez, Se demuestra el rendimiento de contracción en condiciones de túnel de vapor y la estabilidad de almacenamiento.

La introducción de material regenerado y un agente de opacidad en el núcleo mientras se mantiene una densidad por debajo de 1 g/cm^3 brinda la capacidad de producir una película flotante que se puede separar de los contenedores no flotantes mientras se crea una barrera de luz visible y UV eficaz en aplicaciones, como como productos lácteos, donde el contenido del envase se ve afectado negativamente con el tiempo por la exposición a la luz en el rango de longitud de onda de 200 a 750 nm. Esto se ilustra en la Figura 4, que compara el rendimiento de bloqueo de la luz (% de transmisión) de la película ópticamente transparente del Ejemplo 15, el Ejemplo 24 y el Ejemplo 25. Rendimiento excepcional del bloqueo de la luz (por debajo del 5 % de transmisión en el rango de longitud de onda de 200-750 nm) con la incorporación de una película de recuperación y la introducción de bajos niveles de agentes de opacidad queda demostrado.

La relación entre el espesor de la película y la rigidez a la flexión del DM para las películas flotantes con superficie de PS de esta invención se ilustra y se compara con los materiales de película retráctil de PETG no flotante comercialmente disponibles que tienen densidades superiores a 1 g/cm^3 (densidades = $1,27\text{-}1,31 \text{ g/cm}^3$) en la Figura 5 a continuación. Además de una dependencia exponencial general del espesor de la película, la relación de mezcla de los dos componentes incorporados en las capas de PS de las películas flotantes tiene una influencia muy significativa en la rigidez a la flexión de la estructura de DM. Se puede lograr una combinación de rigidez/espesor de la película retráctil de PETG no flotante comercial mientras se mantiene una densidad inferior a 1 g/cm^3 para las películas flotantes con superficies de PS de esta invención.

Debido a la diferencia sustancial de densidad entre las películas flotantes con superficies de PS en comparación con las películas PETG no flotantes, sobre la base del rendimiento o cobertura equivalente (in²/lb), las estructuras de películas flotantes proporcionan una rigidez específica sustancialmente mayor (rigidez al peso o relación de rendimiento) en relación con la película de PETG no flotante, como se ilustra en la Figura 6, que compara la rigidez a la flexión con el rendimiento de la película. Aquí nuevamente, la relación de mezcla de los dos componentes incorporados en la superficie de PS tiene una influencia muy significativa en la magnitud de la relación rigidez-rendimiento.

En una octava modalidad de la presente invención, se han identificado mezclas de disolventes orgánicos de tres componentes utilizables para formar costuras soldadas continuas de acuerdo con los aspectos más amplios de esta invención. Las mezclas se basan en la combinación de un componente seleccionado de la clase de materiales orgánicos naturales conocidos como terpenos, al menos uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en un éter de cadena lineal, un éter de cadena ramificada, un éter cíclico, un éter cíclico sustituido, un diéter cíclico, un diéter cíclico sustituido y al menos uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en una cetona de cadena lineal, una cetona de cadena ramificada, una cetona cíclica y una cetona cíclica sustituida.

Se ha descubierto que las combinaciones y proporciones específicas de uno o más terpenos en combinación con una u otra de cetonas cíclicas y éteres cíclicos son solventes de sellado muy efectivos para películas retráctiles a base de poliolefina con al menos una capa exterior que comprende al menos un copolímero de estireno. Las mezclas de disolventes preferidas se basan en α -pineno como componente terpenoide. La película de cinco capas del Ejemplo 15, descrita en las Tablas 28 y 29 anteriores, se cosió a mano en manguitos retráctiles utilizando una cerradora de laboratorio (disponible de Ryback & Ryback, Inc., Monroe, NC). Se evaluaron varias mezclas de disolventes basadas en combinaciones de α -pineno, ciclohexanona y 1,3-dioxolano. El ancho de la costura para todas las películas se mantuvo dentro de un rango de 0,2 a 0,3 pulgadas (5 a 7,5 mm). Los manguitos resultantes se envejecieron a temperatura ambiente durante varias horas antes de la prueba de desprendimiento T-Peel en un

probador de tracción MTS Q-Test/1L. Los resultados se describen en la Tabla 50 a continuación.

Tabla 50.

Composición del solvente (Vol %)	T-Peel (g/25 mm)		Cizallamiento en la vuelta (lb-f)
	Pico	Desprendimiento	
50% α -Pineno 40% Cyclohexanona 10% 1,3-Dioxolano	756	654	18
40% α -Pineno 20% Cyclohexanona 40% 1,3-Dioxolano	689	570	22
40% α -Pineno 30% Cyclohexanona 30% 1,3-Dioxolano	798	639	20
40% α -Pineno 40% Cyclohexanona 20% 1,3-Dioxolano	617	492	21
40% α -Pineno 50% Cyclohexanona 10% 1,3-Dioxolano	750	627	19
60% α -Pineno 30% Cyclohexanona 10% 1,3-Dioxolano	720	668	17
50% α -Pineno 30% Cyclohexanona 20% 1,3-Dioxolano	663	624	18

Se observó una alta resistencia al desprendimiento constante (pico y desprendimiento) con las mezclas de solventes seleccionadas, lo que indica que las películas serían adecuadas para aplicaciones de mangas de contracción y que existen varias opciones para el sellado con solvente de estas películas flotantes.

Se realizaron pruebas de costura adicionales en una serie de películas descritas en las modalidades seis y siete. Se utilizó una mezcla de disolventes de 40 % en volumen de α -pineno, 30 % en volumen de ciclohexanona y 30 % en volumen de 1,3-dioxolano para estas evaluaciones de costura. Los resultados de la prueba T-Peel se describen en la Tabla 51 a continuación:

Tabla 51.

Composición del solvente (Vol %)	Designación de la película	T-Peel (g/25 mm)	
		Pico	Desprendimiento
40% α -Pineno 30% Ciclohexanona 30% 1,3-Dioxolano	Ejemplo 18	1134	1025
	Ejemplo 19	838	787
	Ejemplo 21	803	724
	Ejemplo 22	998	860
	Ejemplo 23	1304	857
	Ejemplo 24	645	554
	Ejemplo 25	725	611

Se observó una resistencia al desprendimiento excepcionalmente alta (pico y desprendimiento) con la mezcla de solventes seleccionada, lo que indica que estas películas serían adecuadas para aplicaciones de mangas de contracción.

En las modalidades más preferidas de esta invención, la película, sin un agente blanqueador o de formación de vacío en ella, está orientada esencialmente uniaxialmente. Si se incluye un agente de formación de vacío en la estructura para proporcionar opacidad, puede ser deseable orientar biaxialmente la película para ayudar a crear vacíos y, por lo tanto, reducir la densidad de la película.

En general, una película retráctil opaca de acuerdo con esta invención provista de un agente de formación de vacío tiene una densidad inferior a 1 g/cm³. Si se usa un agente de opacidad no vaciado en una o más capas del mismo, la densidad de la película puede

ser superior o inferior a 1 g/cm^3 , dependiendo de la concentración de agente de opacidad incorporado. Los agentes de opacidad que no eliminan la evaginación y los agentes eliminadores son bien conocidos en la técnica. A modo de Ejemplo, un agente de opacidad no vaciado puede incluir TiO_2 y los agentes que se vacían de acuerdo con esta invención incluyen PBT (tereftalato de polibutileno) y CaCO_3 . Esta invención no se limita al uso de ningún agente de opacidad y/o agente de anulación específico que no permita la evacuación; el (los) agente(s) particular(es) seleccionado(s) estando dentro de la experiencia general de la técnica.

Aunque la presente invención se ha descrito en relación con las modalidades preferidas de la misma, los expertos en la materia apreciarán que las adiciones, modificaciones, sustituciones y eliminaciones no descritas específicamente se pueden realizar sin apartarse del espíritu y alcance de la invención definida. en la demanda anexa.