

PELÍCULAS RETRÁCTILES MULTICAPA ORIENTADAS CON CAPAS DE PIEL DE COPOLIÉSTER AMORFO

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta solicitud PCT reclama el beneficio de acuerdo con 35 U.S.C. §119(e) de la solicitud número de serie 62/951,629 presentada el 20 de diciembre de 2019, cuya divulgación completa se incorpora por referencia en el presente.

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere en general a películas retráctiles y más particularmente a películas retráctiles multicapa orientadas que emplean un copoliéster amorfo en al menos una de las capas de piel y más específicamente una resina de tereftalato de polietileno modificada en al menos una capa de piel.

DESCRIPCION DE LA TÉCNICA RELACIONADA

Las etiquetas retráctiles representan un porcentaje significativo de las aplicaciones de etiquetado. Dentro de esta categoría, las etiquetas de alto retraimiento son el segmento de más rápido crecimiento debido a la tendencia hacia los contenedores contorneados y las etiquetas de manga retráctil con gráficos de 360°. Hay dos categorías de etiquetas retráctiles: etiquetas roll-on-shrink-on (ROSO) y etiquetas de manga. Las películas de etiquetas ROSO se encogen principalmente en la dirección MD de la formación de la película y, por lo general, emplean películas de polipropileno orientadas biaxialmente con niveles de retraimiento generalmente inferiores al 20 %. Las etiquetas de manga se unen con solvente en un tubo y se colocan aproximadamente de un contenedor. Cuando se aplica calor, la etiqueta se retrae preferentemente en la dirección que se extiende circunferencialmente aproximadamente del contenedor. Las etiquetas tipo manga suelen estar diseñadas para retraerse principalmente en la dirección TD de formación de la película.

Las etiquetas de manga de alto retraimiento actuales están hechas de películas retráctiles TD que proporcionan un 50 % o más de retraimiento y generalmente están hechas de cloruro de polivinilo (PVC), tereftalato de polietileno (PET), copoliéster de tereftalato de polietileno modificado con glicol (PETG), ácido poliláctico (PLA) o poliestireno orientado (OPS). El PVC y el PETG son las películas retráctiles predominantes en América del Norte. Sin embargo, existe una presión para evitar los contenedores de PVC debido a preocupaciones ambientales. Las etiquetas de alto retraimiento fabricadas con estas últimas películas se aplican comúnmente a los contenedores de PET. El PETG contamina el PET de los contenedores durante el proceso de reciclado y por lo tanto las etiquetas deben separarse de los contenedores durante el proceso de reciclado. Dado que PETG y PET tienen características similares, no existe una forma elegante de segregarlos o separarlos. Los recicladores y propietarios de marcas están interesados en preservar el valor del PET reciclado de los contenedores.

PETG ofrece >70 % de retraimiento a 95 °C y tiene una excelente óptica, maquinabilidad y capacidad de almacenamiento. En todos los sentidos excepto por la flotabilidad y el coste, estas últimas películas retráctiles de la técnica anterior se consideran las películas retráctiles más deseables en el mercado estadounidense.

OPS ofrece bajo costo y alto retraimiento, pero la óptica y la rigidez son deficientes. También requiere control climático para almacenamiento y transporte.

Las películas de COC/PE son mezclas de polietileno (PE) y copolímeros de olefinas cíclicas (COC) en diferentes proporciones y estructuras de capas. Su baja densidad les permite flotar en el agua facilitando su separación de los desechos de botellas de PET de alta densidad. Las películas de COC/PE están surgiendo de varios proveedores para su uso en la formación de etiquetas retráctiles. Sin embargo, estas estructuras de la técnica anterior se han topado con problemas que van desde la maquinabilidad hasta la óptica y la falta de disponibilidad de equipos satisfactorios para fabricar las películas. Además, la ventana de temperatura del horno TD para lograr continuidad y una óptica aceptable es extremadamente estrecha (tan solo 1 °C), lo que hace que la viabilidad comercial sea cuestionable.

Las películas de COC/PP también se han introducido en los últimos años. La película retráctil de COC/PP de Taghleef Industries, que se divulga en la publicación internacional N.º WO2017/210403, ha recibido una atención positiva en el mercado y se está evaluando activamente en varias aplicaciones. El costo de la resina COC y las limitaciones en la disponibilidad de esa resina imponen límites a este enfoque del mercado a corto y mediano plazo.

Fuji Seal US 2010/0279133 A1 (contraparte de la UE Fuji Seal EP 2 2338 284 A1): divulga una película retráctil multicapa que incluye, en orden, la capa A, que incluye principalmente una resina de poliéster aromática modificada; la capa B, que es una intercapa que contiene como componente principal una resina de etileno-acetato de vinilo y la capa C, que incluye principalmente una resina de polipropileno.

Esta película retráctil de la técnica anterior tiene varias deficiencias; incluyendo lo siguiente:

- 1) el contenido de acetato de vinilo de la capa B debe ser superior al 20 % de la composición o la resistencia interlaminar es deficiente,
- 2) la capa central C tiene una cantidad sustancial de resina dura que tiene una densidad de $\sim 0,99 \text{ g/cm}^3$,
- 3) el espesor de la intercapa (capa B) utilizado para una película de 40 μm es un espesor relativamente grueso de 3,3 μm , y
- 4) el espesor de la piel (capa A) de 6,6 μm también es relativamente grueso.

Estos factores combinados con una relación de espesor de capa de estructura (A, B, C, B, A) de 2:1:6:1:2 produce una densidad superior a $1,0 \text{ g/cm}^3$ ($\sim 1,05 \text{ g/cm}^3$ como mínimo). Por lo tanto, esta estructura de cinco (5) capas no es flotante y, por lo tanto, no se puede separar de forma fiable de los contenedores de PET en una operación de reciclaje.

Aunque la técnica anterior divulga algunas películas retráctiles que emplean capas de piel de PETG y tienen una densidad de menos de 1 g/cm^3 , esas películas carecen de otros atributos deseados, por ejemplo, la óptica deseada, la rigidez, la facilidad de fabricación, etc.

Las películas retráctiles que emplean capas de piel de PETG se divulgan en la patente estadounidense 9.339.995, cedida a Avery Dennison. Esta patente, entre otras deficiencias, no divulga ninguna composición deseada específica de una capa de unión para mejorar el rendimiento de las películas retráctiles divulgadas. Esta patente establece que las capas de unión, en las realizaciones que las emplean, pueden comprender cualquier polímero que mejore la adhesión de una capa central y una capa de piel. No hay reconocimiento de las composiciones deseadas de la capa de unión para su uso en películas retráctiles de cinco capas para mejorar otras propiedades de la película retráctil; incluyendo el retraimiento. Además, la patente '995 no divulga ninguna importancia o criticidad en el empleo de películas retráctiles de cinco capas, incluidas las pieles de PETG. De hecho, el '995 en realidad divulga películas retráctiles de tres capas que emplean capas de piel de PETG que están dentro del alcance de la invención divulgada.

Una etiqueta retráctil que flota en el agua permite una fácil separación de los contenedores de PET y preserva la reciclabilidad del contenedor. Son tales etiquetas retráctiles y películas a partir de las cuales se fabrican tales etiquetas las que constituyen la presente invención.

BREVE RESUMEN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a películas retráctiles orientadas multicapa que incluyen una capa central, al menos una capa de piel y al menos una intercapa (o capa de unión) entre las capas de piel y central. La capa central comprende uno o más polímeros de propileno de la siguiente manera:

- Uno o más miembros del grupo de polímeros formado por terpolímeros de polipropileno, copolímeros de propileno, preferiblemente con alto contenido de etileno, y copolímeros de propileno, preferiblemente con alto contenido de buteno-1. Entre los copolímeros de propileno, los que tienen 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 de polibuteno-1,
- Al menos un copolímero elastomérico de polipropileno (con etileno),
- Opcionalmente al menos un copolímero del grupo formado por copolímeros tetrabloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno-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, copolímeros dibloque de estireno-etileno-co-propileno y combinaciones de dos o más de dichos copolímeros tetrabloque, tribloque y dibloque, y

- Opcionalmente un polímero de resina dura

La al menos una capa de piel comprende al menos un copoliéster amorfo que tiene una Tg no superior a 85 °C, más preferentemente en el intervalo de 60 °C – 85 °C y lo más preferentemente en el intervalo de 60 °C-80 °C. Preferiblemente, el al menos un copoliéster amorfo es un tereftalato de polietileno amorfo modificado; lo más preferiblemente un tereftalato de polietileno modificado con glicol (PETG). La al menos una intercapa entre la piel de PETG y el centro de poliolefina contiene terpolímero de polipropileno y un copolímero de etileno con un comonomero de acetato de vinilo, acrilato de metilo o posiblemente acrilato de etilo. Opcionalmente, el copolímero de etileno con acetato de vinilo, acrilato de metilo o posiblemente acrilato de etilo puede contener grupos funcionales reactivos. Estas películas son útiles para la fabricación de etiquetas, en particular etiquetas de manga cosidas con disolvente, que se retraen, cuando se calientan a temperaturas compatibles con el uso de un túnel de vapor, para adaptarse a la forma del contenedor. La densidad de la película está por debajo de 1,0 g/cm³ y preferentemente por debajo de 0,98 g/cm³.

Como se señaló anteriormente, de acuerdo con los aspectos más amplios de esta invención, la capa central, además de incluir al menos un copolímero de polibuteno y al menos un copolímero elastomérico de polipropileno con etileno, también incluye uno o más miembros del grupo de polímeros que consiste de terpolímeros de polipropileno, copolímeros de propileno, preferiblemente con alto contenido de etileno, y copolímeros de propileno, preferiblemente con alto contenido de buteno-1. Entre los copolímeros de propileno, los que tienen un contenido de etileno de 4,0-7,0 % y con un contenido de buteno-1 de 7-22 % son los más preferidos.

Lo más preferiblemente, las mejores propiedades de retraimiento se obtienen con el uso de terpolímero de polipropileno por sí mismo; es decir, sin el uso de copolímeros aleatorios con alto contenido de etileno/propileno y copolímeros aleatorios con alto contenido de buteno-1/propileno. Con el uso de terpolímero de polipropileno por sí mismo se obtienen consistentemente niveles de retraimiento superiores al 60 % a 95 °C. No se obtienen niveles de retraimiento tan altos a 95 °C con el uso de un copolímero de alto contenido de etileno/propileno y/o un copolímero de alto contenido de buteno-1/propileno que reemplaza todo o parte del terpolímero de polipropileno en la capa central. Sin embargo, estos niveles de retraimiento más bajos, es decir, todavía por encima del 50 % a 95 °C, son adecuados para muchas aplicaciones.

Los copolímeros aleatorios con alto contenido de etileno/propileno y los copolímeros aleatorios con alto contenido de buteno-1/propileno representativos que se pueden usar en la capa central de acuerdo con los aspectos más amplios de esta invención son:

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 índice de fluidez de 5 dg/min (230 °C, 2,16 kg) y un punto de fusión pico DSC de aproximadamente 134 °C. Este copolímero está disponible en Ineos Olefins & Polymers USA con sede en League City, TX.

Braskem DS6D82 es un copolímero de propileno y aproximadamente un 4,0 % de etileno, siendo el propileno el componente predominante, en peso, y que tiene un índice de fluidez de 7 dg/min (230 °C, 2,16 kg) y un punto de fusión pico DSC de aproximadamente 134 °C. Este copolímero está disponible en Braskem America Inc. con sede en Filadelfia, PA.

Total 8573 es un copolímero de propileno y etileno, siendo el propileno el componente predominante, en peso, y con un punto de fusión pico DSC de aproximadamente 136 °C. Este copolímero está disponible en Total USA con sede en Houston, TX.

LyondellBasell Adsyl 7416 XCP es un copolímero de propileno y etileno, siendo el propileno el componente predominante, en peso, y con un punto de fusión pico DSC de aproximadamente 135 °C. Este copolímero está disponible en LyondellBasell en Houston, TX.

LyondellBasell Adsyl 7415 XCP es un copolímero de propileno y etileno, siendo el propileno el componente predominante, en peso, con un índice de fluidez de 0,9 dg/min (230 °C, 2,16 kg) y con un punto de fusión pico DSC de aproximadamente 133 °C. LyondellBasell Adsyl 3C30F 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 5,5 dg/min (230 °C, 2,16 kg), y un punto de fusión pico DSC de 137 °C. Estos copolímeros están disponibles en LyondellBasell (en lo sucesivo denominado LYB) en Houston, TX.

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 pico 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 pico 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 pico DSC de 75 °C.

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

De acuerdo con aspectos amplios de esta invención, la al menos una capa de piel incluye un copoliéster amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea no superior a 85 °C y más preferiblemente en el intervalo de 60 °C – 80 °C. Preferiblemente, el copoliéster amorfo es un copoliéster de tereftalato de polietileno (PET) modificado; más preferiblemente un PET modificado con glicol conocido como PETG. Por ejemplo, el PET en la capa de piel se puede copolimerizar con otros componentes de diol además del etilenglicol en PET para destruir la cristalinidad del PET, por ejemplo, copolimerizando el PET mientras se reemplaza parte del etilenglicol con 1,4-ciclohexanodimetanol. (CHDM) o 2,2-dialquil-1,3-propanodiol (también conocido como neopentilglicol (NPG)). Sin embargo, la modificación del PET reemplazando parte del componente de ácido dicarboxílico también está dentro del alcance más amplio de esta invención. El empleo de tereftalato de polietileno modificado con glicol proporciona las mejores propiedades de retraimiento, por ejemplo, más del 60 % a 95 °C, y es la forma preferida de modificar el tereftalato de polietileno para hacerlo amorfo. La presente invención se describirá a continuación en relación con PETG en una o ambas capas de la piel; entendiéndose que esta es la forma más preferida de la invención y no es una limitación de los aspectos más amplios de esta invención como se describe anteriormente en este documento.

En las realizaciones más preferidas de esta invención, la resina de tereftalato de polietileno modificada amorfa tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) en el intervalo de 60-80 °C y más preferiblemente 70-80 °C para lograr las propiedades de retraimiento deseadas en esta invención. La Tg se puede controlar mediante el tipo de ácido dicarboxílico empleado en el tereftalato de polietileno o el diol y la proporción de los monómeros (es decir, la proporción de 2,2-dialquil-1,3-propanodiol a etilenglicol) empleada en el proceso de copolimerización para hacer amorfo el tereftalato de polietileno modificado.

El solicitante ha encontrado que las estructuras de película de cinco capas con una capa central que comprende terpolímero de polipropileno (con etileno y buteno) en combinación con copolímeros de polibuteno-1 (con etileno) y copolímeros elastoméricos de polipropileno (con etileno), al menos una capa de piel que comprende al menos un tereftalato de polietileno modificado con glicol amorfo (PETG) y al menos una intercapa entre la capa central y la capa de piel que comprende al menos un copolímero o terpolímero de polipropileno en combinación con un copolímero de etileno con acetato de vinilo o acrilato de metilo, que opcionalmente contiene grupos funcionales reactivos, exhibe un equilibrio muy atractivo de propiedades y procesabilidad. Las películas y/o etiquetas hechas de estas películas tienen alta rigidez, bajo retraimiento natural junto con retraimiento direccional a 95 °C

superior al 50 %, turbidez inferior al 6 % con claridad superior al 60 %, densidad inferior a 0,98 g/cm³ para facilitar fácil separación de los contenedores de PET durante el reciclaje después del uso, muy buena resistencia del eje z interlaminar y una amplia ventana de procesamiento de orientación.

La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa que tiene una dirección predominante de orientación en la dirección de la máquina o en la dirección transversal de formación de la película, la película retráctil orientada multicapa comprende una capa central, capas de piel en lados opuestos de la capa central y una intercapa entre cada capa de piel y la capa central para unir cada capa de piel a la capa central, en la que dicha capa central comprende: al menos un copolímero de polibuteno-1; al menos un copolímero elastomérico de polipropileno que incluye etileno; al menos uno o más copolímeros o terpolímeros de polipropileno seleccionados 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; opcionalmente, al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en tetrabloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno-etileno-co-propileno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno, copolímeros tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno, copolímeros dibloque estireno-etileno-co-buteno y copolímeros dibloque estireno-etileno-co-propileno y combinaciones de los mismos; y opcionalmente, al menos una resina de hidrocarburo hidrogenado alifático, en el que dichas capas de piel comprenden al menos un copoliéster amorfo que tiene una Tg no superior a 85 °C, en el que además dichas intercapas incluyen al menos un copolímero de etileno con al menos un comonomero polar, y opcionalmente en el que dicha película retráctil orientada multicapa se trata con corona en al menos una superficie. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dichos copolímeros de propileno y etileno incluyen copolímeros de propileno con alto contenido de etileno que tienen un contenido de etileno en el intervalo de 4,0 % - 7 % en peso del copolímero y en la que dichos copolímeros de propileno buteno-1 incluyen propileno, copolímeros con alto contenido de buteno-1 que tienen un contenido de buteno-1 en el intervalo de aproximadamente 7 a aproximadamente 22 % en peso del copolímero. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha capa central comprende al menos un copolímero de polibuteno-1, al menos un copolímero elastomérico de polipropileno que incluye etileno y un terpolímero de polipropileno, siendo dicho terpolímero el componente principal, en peso, en la capa central. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que el terpolímero es el componente principal en la capa central. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la capa central tiene un grosor mayor que el grosor combinado de las capas de piel opuestas y las dos intercapas. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha capa central comprende: de aproximadamente un 30 % a aproximadamente un 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 propileno buteno-1 y combinaciones de los mismos; aproximadamente 20 % a aproximadamente 27 % de copolímero de polibuteno-1; aproximadamente 20 % a aproximadamente 33 % de copolímero elastomérico de polipropileno; opcionalmente, de aproximadamente 0 % a aproximadamente 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 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; opcionalmente, de aproximadamente 1 % a aproximadamente 16 % de resina de hidrocarburo hidrogenado alifático. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha capa central comprende de aproximadamente 0 % a aproximadamente 20 % de polímero seleccionado del grupo que consiste en tetrabloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno-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-co-propileno y combinaciones de los mismos. La invención proporciona una película retráctil orientada, multicapa, en la que dicha capa central comprende de aproximadamente 1 % a aproximadamente 16 % de resina de hidrocarburo hidrogenado alifático. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicho copoliéster amorfo en dichas capas de piel es un tereftalato de polietileno modificado. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicho copoliéster amorfo en dichas capas de piel es un tereftalato de polietileno modificado con glicol. La invención proporciona una película retráctil orientada, multicapa, en la que dichas capas de piel tienen sustancialmente el mismo grosor y dichas intercapas tienen sustancialmente el mismo grosor. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha capa de piel incluye tereftalato de polietileno modificado con glicol amorfo al 100 %. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dichas capas de piel incluyen al menos un copoliéster amorfo en forma de tereftalato de polietileno modificado con glicol y ambas de las intercapas incluyen un terpolímero de polipropileno y un copolímero de etileno con acetato de vinilo o acrilato de metilo o acrilato de etilo. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que el copolímero de etileno con acetato de vinilo o acrilato de metilo o acrilato de etilo en las intercapas incluye grupos funcionales reactivos. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dichas intercapas incluyen una combinación de terpolímero de etileno-acetato de vinilo y terpolímero de polipropileno en una proporción para proporcionar una adhesión intercapa a

dicha capa de piel y capa central superior a 350 g/pulg. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que el comonomero polar se selecciona del grupo que consiste en MAH, acrilato y metacrilato de metilo y butilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico combinados con un terpolímero o copolímero de polipropileno. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dichas intercapas comprenden: de aproximadamente 50 a aproximadamente 70 % de copolímero de etileno con acetato de vinilo o acrilato de metilo o acrilato de etilo en la intercapa que incluye grupos funcionales reactivos; y de aproximadamente 30 % a aproximadamente 50 % 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-buten-1 y combinaciones de los mismos. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que el contenido de comonomero polar es inferior a aproximadamente el 20 %. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que el contenido de comonomero polar es inferior al 18 % aproximadamente. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que el contenido de comonomero polar es inferior a aproximadamente el 16 %. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película retráctil tiene una densidad inferior a 1,0 g/cm³. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la densidad es inferior a 0,98 g/cm³. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la densidad es inferior a 0,95 g/cm³. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película retráctil tiene un retraimiento superior al 50 % a 95 °C en la dirección predominante de orientación. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película retráctil está orientada uniaxialmente en la dirección transversal de la formación de película. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película retráctil está orientada uniaxialmente en la dirección de la máquina de formación de la película. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película tiene una turbidez inferior al 6 % y una transparencia superior al 60 %. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película tiene una turbidez inferior al 2 %. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película tiene una turbidez inferior al 1 %. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que la resistencia interlaminar entre las capas de piel y las intercapas y entre las intercapas y la capa central es superior a 150 g/pulg. La invención proporciona una película retráctil orientada multicapa en la que dicha película tiene un retraimiento natural de 24 horas no superior al 1 % en la dirección de orientación máxima en el intervalo de temperatura de 35-45 °C. La invención proporciona un proceso para fabricar la película retráctil orientada multicapa como se divulga en este documento.

BREVE DESCRIPCIÓN DE VARIAS VISTAS DE LOS DIBUJOS

La invención se describirá junto con los siguientes dibujos en los que los mismos números de referencia designan elementos similares y en los que:

La Figura 1 es un gráfico que muestra los perfiles de retraimiento TD de las películas de los Ejemplos 6 y 7 que tienen diferentes pieles de PETG.

La Figura 2 es un gráfico que muestra el retraimiento TD a 95 °C y la densidad de la película.

La figura 3 es un gráfico que muestra películas de rigidez MD en función del espesor de la película.

La Figura 4 es un gráfico que muestra el rendimiento del retraimiento con PETG frente a pieles COC.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Las estructuras ejemplares de 5 capas de acuerdo con esta invención tienen una densidad $\leq 0,98 \text{ g/cm}^3$; más preferiblemente $\leq 0,95 \text{ g/cm}^3$. Específicamente, las estructuras preferidas incluyen pieles de tereftalato de polietileno modificado con glicol (PETG) para costura con disolvente, brillo y rigidez, así como capacidad de impresión; una capa central que incluye una combinación de terpolímero de polipropileno (con etileno y buteno) con copolímeros de polibuteno-1 (con etileno) y copolímeros elastoméricos de polipropileno (con etileno), para retraimiento y claridad, y una intermedia, o intercapa entre el centro y al menos una piel, que en ciertas realizaciones puede comprender copolímeros de etileno con al menos un comonomero polar seleccionado de un grupo que comprende MAH, acrilato y metacrilato de metilo y butilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico combinados con un terpolímero o copolímero de polipropileno. Ejemplos de tales copolímeros de etileno son Arkema Orevac 18211 u Orevac T 9304 o Lotryl 24MA07T. Una o ambas caras de las películas pueden tratarse para impresión, por ejemplo, tratadas oxidativamente. El grosor total está en el intervalo de 40 a 60 μm para coincidir con las películas retráctiles comerciales existentes, pero el grosor puede variar dentro de un intervalo típico para las películas de etiquetas de botellas (p. ej., 12 μm a 75 μm). Ejemplos representativos de películas de cinco capas de acuerdo con las realizaciones más preferidas de esta invención son los siguientes:

Tratamiento Corona (opcional)

~2,0 – 5,5 μm capa de piel	100 % SKC Skygreen S 2008 PETG o Weezen HS200 PETG o Weezen HS310 PETG
---------------------------------------	--

~1 - 4,0 μm intercapa	70 – 50 % Arkema Orevac 18211 u Orevac T 9304 o Lotryl 24MA07T
----------------------------------	--

		50 - 30 % LYB Adsyl 6C30F o Adsyl 7410 XCP o Adsyl 5C30F
		Terpolímero
~33 - 48 μm	capa central	30 - 40 % LYB Adsyl 6C30F o Adsyl 7410 XCP o Adsyl 5C30F
		Terpolímero
		20 - 27 % LYB Koattro DP8310M o Toppyl DP8220M
		Polibuteno-1
		Copolímero
		20 - 33 % Vistamaxx 3980FL o Versify 3000 copolímero elastomérico
~1 - 4,0 μm	intercapa	70 - 50 % Arkema Orevac 18211 u Orevac T 9304 o Lotryl 24MA07T
		50 - 30 % LYB Adsyl 6C30F o Adsyl 7410 XCP o Adsyl 5C30F
		Terpolímero
~2,0 - 5, μm	capa de piel	100 % SKC Skygreen S 2008 PETG o Weezen HS200 PETG o Weezen HS310 PETG

Tratamiento corona (opcional)

Polímeros

PETG: los polímeros de tereftalato de polietileno modificado con glicol (PETG) están disponibles comercialmente de varias empresas.

Skygreen S 2008 es un PET modificado con Ciclohexano Dimetanol (CHDM) con una densidad de 1,27 g/cm³ y una Tg de 80 °C. Está disponible en SK Chemicals de Corea del Sur o su distribuidor estadounidense ResMart, Fort Worth, TX. 76140.

Skygreen K 2012 es un PET modificado con ciclohexano dimetanol (CHDM) con una gravedad específica de 1,27 g/cm³ y una temperatura de distorsión térmica (66 psi) de 74 °C. También

está disponible en SK Chemicals de Corea del Sur o su distribuidor estadounidense ResMart, Fort Worth, TX. 76140.

Eastar Copolyester 6763 con una densidad de 1,27 g/cm³ y una Tg de 80 °C, disponible de Eastman Chemical Company de Kingsport, TN.

Weezen HS 200, que es un PET modificado con Neopentilglicol (NPG) con una densidad de 1,29 g/cm³, una Tg de 80 °C y una IV de 0,8 dl/g. Está disponible en Selenis de Portalegre, Portugal.

Weezen HS 310, que es un PET modificado con Neopentilglicol (NPG) con una densidad de 1,31 g/cm³, una Tg de 71 °C y una IV de 0,8 dl/g. También está disponible en Selenis de Portalegre, Portugal.

Terpolímero de polipropileno: los terpolímeros de polipropileno están disponibles comercialmente en LyondellBasell, Houston, TX con el nombre comercial Adsyl e incluyen:

LyondellBasell Adsyl 6C30F es un terpolímero aleatorio de propileno, etileno y buteno. Adsyl 6C30F tiene un índice de fluidez de 5,5 dg/min (230 °C, 2,16 kg) y un punto de fusión pico DSC de 126 °C. Los terpolímeros aleatorios alternativos adecuados incluyen Adsyl 7410XCP, que tiene una tasa de fluidez de 5,5 dg/min (230 °C, 2,16 kg) y un punto de fusión pico DSC de 125 °C, y Adsyl 5C30F con una tasa de fluidez de 5,5 dg/min. (230 °C, 2,16 kg) y un punto de fusión pico DSC de 132 °C.

En las realizaciones más preferidas de esta invención, el terpolímero es un componente principal del centro y proporciona una gran claridad y es un factor que contribuye al alto rendimiento de retraimiento dentro del intervalo de temperatura requerido para las aplicaciones de etiquetas termorretráctiles (90 a 100 °C). La referencia a que el terpolímero es el "componente principal" significa que el porcentaje en peso del terpolímero es mayor que el porcentaje en peso de cualquiera de los otros componentes en el centro.

Copolímero de polibuteno-1: los copolímeros de polibuteno 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 índice de fluidez de 3,5 dg/min (190 °C, 2,16 kg), 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; pero menos del 50 % en peso del copolímero de polibuteno.

Toppyl DP8220M tiene un índice de fluidez de 2,5 dg/min (190 °C, 2,16 kg), 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. Este copolímero tiene un porcentaje en peso de etileno más bajo, en peso, que el Koattro DP8310M, descrito anteriormente.

El copolímero de polibuteno-1 es un componente importante de la capa central; contribuyendo al alto rendimiento de retraimiento deseado dentro del intervalo de temperatura requerido para aplicaciones de etiquetas termoencogibles (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 índice de fluidez (MFR) en el intervalo de 2 a 25 g/10 min, una densidad en el intervalo de 0,863 a 0,891 g/cm³, una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 5 a -31 °F (-15 a -35 °C) y un intervalo de fusión: de 122 a 248 °F (50 a 120 °C) y superior.

Vistamaxx 3980FL: índice de fusión de 3,2 dg/min (190 C, 2,16 kg) o índice de fluidez de 8 dg/min (230 C, 2,16 kg, contenido de etileno del 9 %, densidad de 0,879 g/cc y punto de reblandecimiento Vicat de 76,7 °C

Versify 3000: índice de fluidez de 8 dg/min (230 C, 2,16 kg), contenido de etileno inferior al 12 %, densidad de 0,89 g/cc, punto de fusión de 108 °C, cristalinidad = 44 % y punto de reblandecimiento Vicat de 105 °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 retraimiento deseado dentro del intervalo de temperatura requerido para aplicaciones de etiquetas termoencogibles (90 – 100 °C).

Polímeros de etileno-acetato de vinilo: los copolímeros y terpolímeros funcionales a base de etileno están disponibles comercialmente en Arkema Inc., King of Prussia, PA o su distribuidor Palmer Holland Inc, North Olmsted, OH con los nombres comerciales EVATANE, LOTADER, LOTRYL y OREVAC.

Orevac 18211: Polímero EVA (etileno-co-acetato de vinilo) injertado con anhídrido maleico con un índice de fusión (190 °C, 2,16 kg) de 3,5 g/10 min, punto de fusión de 75 °C y punto de reblandecimiento Vicat de 51 °C. El contenido de acetato de vinilo del copolímero es del 28 % y el contenido de anhídrido maleico injertado del copolímero es del 0,5 %.

Orevac T 9304: Terpolímero de etileno (con acetato de vinilo y anhídrido maleico) con un índice de fluidez (190 C, 2,16 kg) de 7,5 g/10 min, punto de fusión de 80 °C, densidad de 0,95 g/cm³ y punto de reblandecimiento Vicat de 49 °C. El contenido de acetato de vinilo del terpolímero es del 25 % y el contenido de anhídrido maleico del terpolímero es de 1600 ppm (0,16 %).

Polímeros de etileno-acrilato de metilo: los copolímeros basados en etileno con acrilato de metilo están disponibles comercialmente en Arkema Inc., King of Prussia, PA o su distribuidor Palmer Holland Inc., North Olmsted, OH bajo el nombre comercial Lotryl.

Lotryl 24MA07T: Polímero EMA (Etileno-co-metilacrilato) con un índice de fusión (190 °C, 2,16 kg) de 7 g/10 min, un punto de fusión de 98 °C y una densidad de 0,95 g/cm³. El contenido de acrilato de metilo del copolímero es del 24 %.

Lotryl 24MA02T: Polímero EMA (Etileno-co-metilacrilato) con índice de fusión (190 °C, 2,16 kg) de 2 g/10 min, punto de fusión de 95 °C, densidad de 0,95 g/cm³ y punto de reblandecimiento Vicat de 40 °C. El contenido de acrilato de metilo del copolímero es del 24 %.

Lotryl 28MA07T: Polímero EMA (Etileno-co-metilacrilato) con índice de fusión (190 °C, 2,16 kg) de 7 g/10 min, punto de fusión de 65 °C, densidad de 0,95 g/cm³ y punto de reblandecimiento Vicat de <40 °C. El contenido de acrilato de metilo del copolímero es del 28 %.

Lotryl 29MA03T: Polímero EMA (Etileno-co-metilacrilato) con índice de fusión (190 °C, 2,16 kg) de 3 g/10 min, punto de fusión de 92 °C, densidad de 0,95 g/cm³ y punto de reblandecimiento Vicat de <40 °C. El contenido de acrilato de metilo del copolímero es del 29 %.

Polímeros de etileno-acrilato de etilo - el copolímero a base de etileno con acrilato de etilo está disponible comercialmente en Arkema Inc., King of Prussia, PA o su distribuidor Palmer Holland Inc., North Olmsted, OH con el nombre comercial Lotader o DuPont Packaging and Industrial Polymers, Wilmington, DE bajo el nombre comercial Elvaloy o Dow Chemical, Midland, MI bajo el nombre comercial Amplify.

Lotader 4700: Terpolímero de etileno (con acrilato de etileno y anhídrido maleico) con índice de fusión (190 °C, 2,16 kg) de 7 g/10 min, punto de fusión de 65 °C, densidad de 0,94 g/cm³ y punto de reblandecimiento Vicat de <40 °C. El contenido de acrilato de etilo del terpolímero es del 29 % y el contenido de anhídrido maleico es del 1,3 %.

Elvaloy AC 2618: polímero EEA (acrilato de coetilo de etileno) con un índice de fusión (190 °C, 2,16 kg) de 6 g/10 min, punto de fusión de 95 °C, densidad de 0,93 g/cm³. El contenido de acrilato de etilo del copolímero es del 18 %.

Amplify EA 102: Polímero EEA (Etileno-co-etilacrilato) con un índice de fusión (190 °C, 2,16 kg) de 6 g/10 min, punto de fusión de 98 °C, densidad de 0,93 g/cm³. El contenido de acrilato de etilo del copolímero es del 18,5 %.

Procesamiento

La fabricación de la película retráctil orientada multicapa de acuerdo con 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. El PETG se seca en un secador desecante para evitar defectos y/o la degradación de la resina y las pieles son generalmente más gruesas que las típicas pieles de BOPP.

La película fundida es mucho más delgada y sensible al ancho exacto del espacio del labio del troquel, la orientación MD es mínima (menos de 1,4X a 80-90 °C) y la orientación TD es bastante fría (típicamente 7X a 8,5X a 90-105 °C sin limitación). A continuación, la película orientada solo TD esencialmente uniaxial se enrolla en una bobina.

La fabricación de películas retráctiles MD de acuerdo con esta invención se puede llevar 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 MD 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 en MD se enrolla en una bobina.

Definiciones y descripción de los métodos de prueba

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

$$\frac{(\text{Dimensión antes del retraimiento} - \text{Dimensión después del retraimiento})}{\text{Dimensión antes del retraimiento}} \times 100$$

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

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

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 al doblamiento 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 que retiene la película con un canal con ancho de una pulgada que retiene la película en la forma de un 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 reportan en gramos por pulgada de ancho. (Gramos pico divididos 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 adentro” se refiere al brillo de la superficie interior del rodillo de laminación producido y “brillo afuera” se refiere al brillo de la superficie exterior del rodillo de laminación producido.

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

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

La “Tensión de retraimiento TD y MD” de la película o etiqueta formada a partir de la misma se determina de acuerdo con el método de prueba ASTM D2838.

El “retraimiento MD y TD” se determina en aceite caliente como una función de la temperatura de acuerdo con el método de prueba ASTM D1204.

El "retraimiento natural" de la película es el % de retraimiento sin restricciones de una muestra de película a una temperatura prescrita después de un período de tiempo definido. Como se describe en los siguientes ejemplos, se cortan del rodillo hojas de prueba de muestra, normalmente de 8,5 pulgadas (21,6 cm) por 11 pulgadas (27,9 cm) en la dirección TD. La muestra se coloca sin restricciones en un horno de aire caliente ajustado a la temperatura prescrita (normalmente entre 35 y 50, es decir, 40 °C y/o 50 °C) durante 24 horas. Las dimensiones de la muestra en la dirección MD y TD se miden antes y después de la exposición al calor y el porcentaje de retraimiento se calcula a partir del cambio en las dimensiones medidas.

El “rendimiento” es la cobertura en pulgadas cuadradas/libra ($\text{pul.}^2/\text{lb.}$) y se determina de acuerdo con el método de prueba ASTM D4321.

La “resistencia del eje Z” es la medida de la resistencia interlaminar de una muestra de película y cubre la medición de las fuerzas ejercidas cuando una muestra se separa en la dirección Z (es decir, a través de la sección transversal). Se aplica cinta Scotch 610 (1 pulgada de ancho y 8 pulgadas de largo) a ambos lados de la muestra de película con una presión moderada para garantizar que la cinta se haya adherido a la muestra en ambos lados. Inicialmente, las dos cintas se separan manualmente para iniciar la falla interlaminar. Una vez que se ha iniciado la falla del eje z, las dos lengüetas de cinta de la muestra se colocan en un probador de tracción MTS Q-Test/1L o instrumento similar (celda de carga de 25N) y se separan a una velocidad de cruceta de 35 pulgadas/minuto. El pico y la fuerza de pelado se registran y reportan como gramos por pulgada de ancho. Si la muestra no inicia o falla por separación interlaminar, se reporta como "sin delaminación".

"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 2,0x. 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.

"Grosor calculado (μm) = $702,538 / (\text{rendimiento} \cdot \text{densidad})$, donde las unidades de rendimiento son pulg^2/lb . y las unidades de densidad son g/cm^3 .

"Punción de pasador" 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, un adaptador de prueba de resistencia a la perforación en la mordaza inferior y un sujetador de muestra de 1 pulgada en la parte superior célula de carga. 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.

Estructuras ejemplares de cinco capas de la invención

A continuación, se describen estructuras de cinco capas de acuerdo con esta invención.

Tratamiento corona (opcional)

~2,0 – 4,5 μm	capa de piel	100 %	SKC Skygreen S 2008 PETG o Weezen HS200 o Weezen HS310
--------------------------	--------------	-------	---

~1,0 – 4,0 μm	intercapa	50 – 67 %	Arkema Orevac 18211 u Orevac T 9304
		33 – 50 %	Terpolímero LYB Adsyl 6C30F

~40 μm	capa central	40 %	Terpolímero LYB Adsyl 6C30F
		26,7 %	copolímero de Polibuteno-1 LYB Koattro DP8310M
		33,3 %	Vistamaxx 3980FL

~1,0 – 4,0 μm	intercapa	50 – 67 %	Arkema Orevac 18211 u Orevac T 9304
		33 – 50 %	Terpolimero LYB Adsyl 6C30F

~2,0 – 4,5 µm capa de piel

100 %

SKC Skygreen S 2008 PETG o Weezen HS200
o Weezen HS310

Tratamiento corona (opcional)

Se produjo una primera formulación o estructura con ambas formulaciones de intercapa que constaban de 67 % en peso de Orevac 18211 y 33 % en peso de Adsyl 6C30F (18,76 % de acetato de vinilo). En la siguiente tabla, esta estructura de película se denomina Ejemplo 1.

Se produjo una segunda formulación o estructura con ambas formulaciones de intercapa que consisten de 67 % en peso de Orevac T 9304 y 33 % en peso de Adsyl 6C30F (16,75 % de acetato de vinilo).

En la siguiente tabla, esta estructura de película se designa Ejemplo 2.

La composición de la piel en los Ejemplos 1 y 2 fue SKC Skygreen S 2008 PETG (ciclohexano dimetanol (CHDM) modificado). La relación de estiramiento TD durante la producción de la película fue de 7,3X y la relación de estiramiento MD fue de 1,2X.

Se evaluaron muestras de película de ambas formulaciones y se reportaron los resultados en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1.			
Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Composición de la piel		100 % SKC Skygreen S 2008 PETG (capas de piel simétricas)	
Composición central		40 % Adsyl 6C30F / 26,7 % Koattro DP8310M / 33,3 % Vistamaxx 3980FL	
Composición de la intercapa		67 % Orevac 18211 / 33 % Adsil 6C30F	67 % Orevac T 9304 / 33 % Adsyl 6C30F
Temperaturas TDO	°C	Precalentamiento/estiramiento/recocido: 104 / 104 / 104	
Temperatura MDO	°C	90	
Rendimiento	pulg ² /lb	13.688	14.957
Densidad	g/cm ³	0,972	0,950
Grosor de la película (calculado)	micras	54	50
Grosor de la piel (medido)	micras	4,2	4,0

Espesor de intercapa (medido)	micras	2,3	2,7
Turbidez	%	0,8	0,6
Claridad	%	66	75
45° Brillo - Interior	gu	>100	>100
45° Brillo - exterior	gu	>100	>100
Resistencia en el eje Z	g/pulg.	314	361
Rigidez de flexión MD/TD	g/pulg.	2,3 / 5,9	2,0 / 4,4
Rigidez de Gurley MD/TD		7,1 / 15,4	7,9 / 15,2
Pinchazo de clavija	g	1.952	2.054

Como se indica en la Tabla 1 anterior:

1. La densidad de ambos Ejemplos está por debajo de $0,98 \text{ g/cm}^3$. Una densidad por debajo de 1 g/cm^3 es una característica esencial de esta invención; lo más preferiblemente se desea una densidad por debajo de $0,95 \text{ g/cm}^3$.
2. Ambos Ejemplos tienen un desempeño de turbidez excepcional (menos del 1 %), claridad, uniformidad de la superficie y brillo (>100).
3. La combinación de polímeros a base de etileno-acetato de vinilo con terpolímero de polipropileno en las intercapas proporciona una excelente resistencia interlaminar, es decir, superior a 150 g/pulgada, entre las pieles PETG y las intercapas combinadas y entre las intercapas combinadas y el centro de poliolefina.

El rendimiento de retraimiento y el retraimiento natural como medida de la estabilidad al almacenamiento de las estructuras de película de los Ejemplos 1 y 2 se evaluaron y se determinó que eran bastante buenos, como se muestra en la Tabla 2 a continuación. Los valores de retraimiento TD a 95°C estaban ligeramente por encima del 60 % y se observó una buena estabilidad dimensional de la película a temperaturas moderadas de $35\text{-}45^\circ\text{C}$ (retraimiento natural de 24 horas igual o inferior al 1 % en la dirección TD).

Tabla 2.

Propiedad de la película	Unidad de Medida	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Composición de la piel		100 % SKC Skygreen S 2008 PETG (capas de piel simétricas)	
Composición central		40 % Adsyl 6C30F / 26,7 % Koattro DP8310M / 33,3 % Vistamaxx 3980FL	
Composición de la intercapa		67 % Orevac 18211 / 33 % Adsil 6C30F	67 % Orevac T 9304 / 33 % Adsyl 6C30F
Retracción TD			
70 °C	%	3	2
75 °C	%	10	7
80 °C	%	24	22
85 °C	%	45	37
90 °C	%	56	50
95 °C	%	62	61
100 °C	%	68	63
Retraimiento natural MD/TD			
35 °C	%	0 / 0	0 / 0
40 °C	%	0 / 0	0 / 0
45 °C	%	0,5 / 0	0 / 1

El ejemplo 3 incluye la formulación del ejemplo 2, que tiene una relación en peso de 2:1 de Orevac T 9304/Adsyl 6C30F pero difiere del ejemplo 2 en el espesor total de la película y los espesores de capa de las pieles y las intercapas, como se especifica en la tabla 3 a continuación. Como puede verse en la Tabla 3, estas modificaciones dieron como resultado una película que tenía una densidad preferida por debajo de 0,95 g/cm³.

Tabla 3.		
Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 3

Composición de la piel		100 % SKC Skygreen S 2008 PETG	
Composición central		40 % Adsyl 6C30F / 26,7 % Koattro DP8310M / 33,3 % Vistamaxx 3980FL	
Composición de la intercapa		67 % Orevac T 9304 / 33 % Adsyl 6C30F	
Rendimiento	pulg ² /lb	18.754	19.505
Densidad	g/cm ³	0,947	0,946
Grosor de la película (calculado)	micras	40	38
Grosor de la piel (medido)	micras	3,5	3,0
Espesor intercapa (medido)	micras	1,3	1,4
Turbidez	%	0,8	0,7
45° Brillo - interior	gu	83	77
45° Brillo - exterior	gu	85	80
Resistencia en el eje Z	g/pulgada	Sin deslaminación	Sin deslaminación
Rigidez de Gurley MD		3. 3,1	3,4

Como se indica en la Tabla 3 anterior, el Ejemplo 3 incluye dos realizaciones que tienen, respectivamente, diferentes espesores de película; diferentes grosores de piel y diferentes grosores de intercapa. Además, los espesores de las películas, pieles e intercapas de estas dos realizaciones también difieren de los espesores de las capas correspondientes del Ejemplo 2. Se hicieron ajustes a los espesores indicados anteriormente con el fin de lograr una densidad de película más preferida por debajo de 0,95 g./cm³ (manteniendo el espesor de la piel entre 3 y 4 µm). Además, las realizaciones del Ejemplo 3 tenían valores de turbidez excepcionales (menos del 1 %). Además, la combinación de terpolímero de etileno-acetato de vinilo con terpolímero de polipropileno en una proporción de 2:1 (16,75 % de contenido de acetato de vinilo en las intercapas) produjo una resistencia excepcional en el eje Z (sin deslaminación, lo que indica una adhesión intercapa superior a 350 g/pulgada).

Como se indica en la Tabla 4 a continuación, el Ejemplo 3 tenía niveles aceptables de rendimiento de retraimiento a 95 °C en la dirección TD (>50 %) y niveles moderados de tensión de retraimiento. Se desea una tensión de retraimiento baja, como se discutirá con mayor detalle más adelante.

Tabla 4.			
Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 3	
Composición de la piel		100 % SKC Skygreen S 2008 PETG	
Composición central		40 % Adsyl 6C30F / 26,7 % Koattro DP8310M / 33,3 % Vistamaxx 3980FL	
Composición de la intercapa		67 % Orevac T 9304 / 33 % Adsyl 6C30F	
Retracción TD			
70 °C	%	0	3
75 °C	%	6	12
80 °C	%	19	28
85 °C	%	33	43
90 °C	%	43	54
95 °C	%	52	61
100 °C	%	62	68
105 °C	%	67	72
Tensión de retraimiento TD			
80 °C	gramos	182	218
85 °C	gramos	176	217
90 °C	gramos	175	243
95 °C	gramos	194	248
100 °C	gramos	209	277

El ejemplo 4 incluía la misma formulación que el ejemplo 2, con la excepción de un ajuste en la proporción de terpolímero de etileno-acetato de vinilo a terpolímero de polipropileno en las intercapas (60 % Orevac T 9304 y 40 % Adsyl 6C30F, con un contenido de acetato de vinilo resultante de 15 %). Las propiedades del Ejemplo 4 se muestran en la siguiente Tabla 5.

Tabla 5.

Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 4	
Composición de la piel		100 % SKC Skygreen S 2008 PETG	
Composición central		40 % Adsyl 6C30F / 26,7 % Koattro DP8310M / 33,3% Vistamaxx 3980FL	
Composición de la intercapa		60 % Orevac T 9304 / 40 % Adsyl 6C30F	
Temperaturas TDO	°C	Precalentar / estirar / recocer: 98 / 98 / 96	
Temperatura MDO	°C	80	
Rendimiento	pulg ² /lb	18.220	14.994
Densidad	g/cm ³	0,937	0,929
Grosor de la película (calculado)	micras	41	50
Grosor de la piel (medido)	micras	3,1	2,8
Espesor de intercapa (medido)	micras	3,0	2,2
Turbidez	%	1,1	1,4
45° Brillo – interior	gu	>100	71
45° Brillo – exterior	gu	>100	66
Resistencia en el eje Z	g/pulg.	170	196
Rigidez de flexión MD/TD	g/pulg.	1,2 / 2,5	1,7 / 3,3
Pinchazo de clavija	gramos	1.882	1.926

En el Ejemplo 4 anterior (Tabla 5), con una proporción reducida de copolímero de acetato de vinilo en las intercapas en comparación con el Ejemplo 2 (60 % Orevac T 9304 y 40 % de intercapas de terpolímero Adsyl 6C30F, 15 % frente a 16,3 % de contenido de acetato de vinilo) (Tabla 1), se mantuvo una buena Resistencia en el eje Z y se logró el objetivo de densidad de $\leq 0,95 \text{ g/cm}^3$. También se observó una turbidez excepcional (menos del 2 %).

Al comparar los resultados del Ejemplo 4 reportados en la Tabla 6 a continuación con los resultados del Ejemplo 2 reportados en la Tabla 2 anterior, se observa que el perfil de retraimiento TD con la

temperatura no se ve afectado por la proporción reducida de copolímero de acetato de vinilo en el Ejemplo 4 versus el Ejemplo 2 y los valores de tensión de retraimiento siguen siendo moderados en el ejemplo 4.

Tabla 6.			
Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 4	
Composición de la piel		100 % SKC Skygreen S 2008 PETG	
Composición central		40 % Adsyl 6C30F / 26,7 % Koattro DP8310M / 33,3 % Vistamaxx 3980FL	
Composición de la intercapa		60 % Orevac T 9304 / 40 % Adsyl 6C30F	
Temperaturas TDO	°C	Precalentar / estirar / recocer: 98/98/96	
Temperatura MDO	°C	80	
Retracción TD			
65 °C	%	0	0
70 °C	%	7	8
75 °C	%	18	20
80 °C	%	27	29
85 °C	%	36	40
90 °C	%	48	52
95 °C	%	58	60
100 °C	%	65	66
105 °C	%	69	69
Tensión de retraimiento TD			
80 °C	gramos	283	347
85 °C	gramos	278	326
90 °C	gramos	288	338
95 °C	gramos	306	346
100 °C	gramos	302	306

El ejemplo 5 incluía la misma formulación que el ejemplo 2, con la excepción de que la relación de composición de terpolímero de etileno-acetato de vinilo a terpolímero de polipropileno en las intercapas se redujo a 50/50 (12,5 % de contenido de acetato de vinilo en las intercapas), lo que dio como resultado las propiedades de la película y atributos de rendimiento que se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7			
Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 5	
Composición de la piel		100 % SKC Skygreen S 2008 PETG	
Composición central		40 % Adsyl 6C30F / 26,7 % Koattro DP8310M / 33,3 % Vistamaxx 3980FL	
Composición de la intercapa		50 % Orevac T 9304 / 50 % Adsyl 6C30F	
Rendimiento	pulg ² /lb	16.270	16.110
Densidad	g/cm ³	0,937	0,939
Grosor de la película (calculado)	micras	46	46
Grosor de la piel (medido)	micras	3,5	3,5
Espesor de intercapa (Medido)	micras	1,3	1,7
Turbidez	%	2,5	2,4
45° Brillo - interior	gu	73	78
45° Brillo - exterior	gu	72	83
Resistencia en el eje Z	g/pulgada	156	122
Rigidez Gurley MD		3,8	4,3

Se descubrió que las propiedades ópticas son esencialmente insensibles a la composición o el grosor de la intercapa, y que la adhesión de la intercapa medida por la Resistencia en el eje Z se mantuvo en un nivel moderado aceptable de rendimiento (~120-150 g/pulg.) en relación con el Ejemplo 2.

También se determinó que el rendimiento de retraimiento de la película del Ejemplo 5, como se muestra en la Tabla 8, a continuación, dependía poco de la relación de composición de la intercapa o del grosor de la intercapa dentro del intervalo de temperatura evaluado.

Tabla 8			
Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 5	
Composición de la piel		100 % SKC Skygreen S 2008 PETG	
Composición central		40 % Adsyl 6C30F / 26,7 % Koattro DP8310M / 33,3 % Vistamaxx 3980FL	
Composición de la intercapa		50 % Orevac T 9304 / 50 % Adsyl 6C30F	
Retracción TD			
65 °C	%	0	0
70 °C	%	4	4
75 °C	%	10	10
80 °C	%	24	21
85 °C	%	40	36
90 °C	%	49	46
95 °C	%	58	55
100 °C	%	65	64
105 °C	%	70	68
Tensión de retraimiento TD			
80 °C	gramos	261	231
85 °C	gramos	263	237
90 °C	gramos	290	242
95 °C	gramos	347	293
100 °C	gramos	345	342

Luego de una mayor dilución del nivel de acetato de vinilo en la intercapa, finalmente vemos un nivel inaceptable de disminución en los valores de resistencia interlaminar (< 50 g/pulg.). Como se ilustra

en la Tabla 9 a continuación (Ejemplo comparativo 1), donde el nivel de terpolímero de etileno-acetato de vinilo-anhídrido maleico en las intercapas se reduce aún más al 33 % y el nivel de terpolímero de polipropileno se incrementa aún más al 67 % (proporción 1:2, 8,25 % de contenido de acetato de vinilo). La Resistencia en el eje Z muestra una disminución muy significativa (e inaceptable) a menos de 50 g/pulg.

Tabla 9.			
Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo comparativo 1	
Composición de la piel		100 % SKC Skygreen S 2008 PETG	
Composición central		40 % Adsyl 6C30F / 26,7 % Koattro DP8310M / 33,3 % Vistamaxx 3980FL	
Composición de la intercapa		33 % Orevac T 9304 / 67 % Adsyl 6C30F	
Rendimiento	pulg ² /lb	15.647	17.178
Densidad	g/cm ³	0,943	0,934
Grosor de la película (calculado)	micras	48	44
Grosor de la piel (medido)	micras	4,2	2,7
Espesor de intercapa (medido)	micras	1,7	1,4
Turbidez	%	2,5	2,4
45° Brillo - interior	gu	90	85
45° Brillo - exterior	gu	94	91
Retracción TD			
65 °C	%	0	0
70 °C	%	4	4
75 °C	%	10	12
80 °C	%	26	27
85 °C	%	43	42
90 °C	%	55	55

95 °C	%	63	64
100 °C	%	68	69
105 °C	%	72	73
Tensión de retraimiento TD			
80 °C	gramos	309	262
85 °C	gramos	303	293
90 °C	gramos	350	338
95 °C	gramos	360	370
100 °C	gramos	380	360
Resistencia en el eje Z	g/pulg.	45	35
Rigidez de Gurley MD		3,2	3,7

Una resina PETG alternativa (poliéster modificado con neopentilglicol), Weezen HS 200, suministrada por Selenis, se evaluó como el polímero de piel de una estructura de cinco capas que se identifica como el Ejemplo 6 en la Tabla 10, a continuación. La estructura tenía la misma formulación central que las muestras anteriores con una composición de intercapa que consistía en 67 % de Orevac T 9304 y 33 % de Adsyl 6C30F. El espesor de la intercapa se varió entre 1,2 μm y 2,3 μm . Se hicieron ligeros ajustes a las temperaturas de la zona del horno para la última muestra. Como se muestra en la Tabla 10, Ejemplo 6, con una proporción de 2:1 de terpolímero de etileno-acetato de vinilo-anhídrido maleico a terpolímero de polipropileno en las intercapas, se obtuvo una excelente resistencia en el eje Z con este material de revestimiento de PETG alternativo. El espesor de la intercapa en el intervalo evaluado no tuvo un efecto notable en las propiedades evaluadas.

Tabla 10.		
Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 6
Composición de la piel		100 % Weezen HS 200 PETG
Composición central		40% Adsyl 6C30F / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL

Composición de la intercapa		67% Orevac T 9304 / 33% Adsyl 6C30F		
Temperaturas TDO	°C	103/103/100	103/103/100	100/100/100
Rendimiento	pulg ² /lb	17.737	18.392	16.882
Densidad	g/cm ³	0,937	0,937	0,940
Grosor de la película (calculado)	micras	43	41	44
Grosor de la piel (medido)	micras	3,3	3,1	3,4
Espesor de intercapa (medido)	micras	2,3	1,4	1,2
Turbidez	%	3,7	2,2	1,5
45° Brillo - interior	gu	82	92	93
45° Brillo - exterior	gu	81	91	91
Resistencia en el eje Z	g/pulgada	>374	>300	>300
Rigidez de Gurley MD		4,2	3,2	3,2

Como se ilustra en la Tabla 11 a continuación, el rendimiento de retraimiento y la tensión de retraimiento del Ejemplo 6 son comparables a las películas que emplean la resina PETG SKC S 2008 previamente evaluada en las capas de piel.

Tabla 11.				
Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 6		
Composición de la piel		100% Weezen HS 200 PETG		
Composición central		40% Adsyl 6C30F / 26.7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL		
Composición de la intercapa		67% Orevac T 9304 / 33% Adsyl 6C30F		
Temperaturas TDO	°C	103/103/100	103/103/100	100/100/100

Retracción TD				
70 °C	%	1	3	1
75 °C	%	15	15	16
80 °C	%	32	29	33
85 °C	%	43	38	46
90 °C	%	50	49	53
95 °C	%	59	56	61
100 °C	%	65	64	67
105 °C	%	69	69	70
tensión de retrainimiento TD				
80 °C	gramos	224	215	223
85 °C	gramos	230	229	224
90 °C	gramos	257	257	258
95 °C	gramos	274	240	272
100 °C	gramos	306	263	289

El ejemplo 7 se formuló con un segundo PETG modificado con neopentilglicol de Selenis, HS 310, que tiene una Tg más baja que el HS 200 (71 °C frente a 80 °C). En esta estructura, las intercapas eran 60% de terpolímero de etileno-acetato de vinilo-anhídrido maleico/40% de terpolímero de polipropileno. Las propiedades generales de la película, que se muestran en la siguiente Tabla 12, son comparables a la película del Ejemplo 6 producida con las pieles HS 200; que tiene una turbidez, un brillo y una Resistencia en el eje Z aceptables.

Tabla 12.		
Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 7
Composición de la piel		100% Weezen HS 310 PETG
Composición central		40% Adsyl 6C30F / 26,7% Koattro DP8310M / 33.3% Vistamaxx 3980FL
Composición de la intercapa		60% Orevac T 9304 / 40% Adsyl 6C30F

Temperaturas TDO	°C	Precalentar / estirar / recocer: 101/101/96	
Temperatura MDO	°C	80	
Rendimiento	pulg ² /lb	18.636	14.825
Densidad	g/cm ³	0,930	0,938
Grosor de la película (calculado)	micras	41	51
Grosor de la piel (medido)	micras	2,0	3,0
Espesor de intercapa (medido)	micras	2,0	3,8
Turbidez	%	4,3	3,9
45° Brillo - interior	gu	85	76
45° Brillo - exterior	gu	90	83
Resistencia en el eje Z	g/pulg.	>130	>200
Rigidez de Gurley MD		5,9	6,6
Rigidez de flexión MD/TD	g/pulgada	2,0 / 1,6	2,0 / 2,0
Pinchazo de clavija	gramos	1.523	1.521

Como se muestra en la Tabla 13 a continuación, en relación con el Ejemplo 7, en comparación con las propiedades reportadas en la Tabla 11 en relación con el Ejemplo 6, la temperatura de inicio del retraimiento TD del Ejemplo 7 se reduce en relación con la del Ejemplo 6. Además, el porcentaje de retraimiento del Ejemplo 6 7 es sustancialmente mayor que el porcentaje de retraimiento del Ejemplo 6 (p. ej., retraimiento a 70 °C de 15-19 % (Ejemplo 7) frente a retraimiento a 70 °C de 1-3 % de retraimiento para el grado PETG de mayor Tg (Ejemplo 6).

Tabla 13		
Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 7 60 % Orevac T 9304 / 40% Adsyl 6C30F Intercapa
Composición de la piel		100 % Weezen HS 310 PETG
Composición central		40 % Adsyl 6C30F / 26,7% Koattro DP8310M / 33,3 % Vistamaxx 3980FL

Composición de la intercapa		60% Orevac T 9304 / 40% Adsyl 6C30F	
Temperaturas TDO	°C	Precalentar / estirar / recocer: 101/101/96	
Temperatura MDO	°C	80	
Retracción TD			
65 °C	%	1	2
70 °C	%	15	19
75 °C	%	26	27
80 °C	%	34	34
85 °C	%	40	42
90 °C	%	49	50
95 °C	%	57	59
100 °C	%	64	66
105 °C	%	69	68
Tensión de retraimiento TD			
80 °C	gramos	236	235
85 °C	gramos	237	231
90 °C	gramos	235	216
95 °C	gramos	239	242
100 °C	gramos	273	224
Retraimiento natural MD/TD			
35 °C	%	0 / 0	0 / 0
40 °C	%	0 / 0	0 / 0
45 °C	%	0 / 2	0 / 1,5

Los perfiles de retraimiento TD de las películas de los Ejemplos 6 y 7 que tienen diferentes pieles de PETG se ilustran con más detalle en el gráfico de la Figura 1. Esto muestra que el Ejemplo 6 comenzó a retraerse a 70 °C, mientras que el Ejemplo 7 comenzó a retraerse a 65 °C, y también muestra que el Ejemplo 6 tenía una tasa de retraimiento más baja que el Ejemplo 7 a una temperatura igual o inferior a aproximadamente 85 °C, pero ambos Ejemplos lograron el mismo retraimiento global a la temperatura objetivo del túnel de retraimiento de 95 °C.

Se produjeron una serie de películas con diferentes espesores de piel de PETG con las formulaciones de los Ejemplos 1-7. Se determinó el retraimiento TD a 95 °C y la densidad de la película para cada una de estas películas. Sorprendentemente, se determinó que existía una independencia virtual entre el grosor/densidad de la piel y el porcentaje de retraimiento en estructuras de cinco capas de esta invención, como se muestra en el gráfico de la Figura 2. Específicamente, independientemente del grosor de la piel, el grosor de la intercapa o la composición de la intercapa, las diversas muestras tenían aproximadamente un 60 % de retraimiento a 95 °C.

Cuando examinamos la rigidez MD de estas mismas películas en función del espesor de la película, como se ilustra en el gráfico de la Figura 3, observamos una correlación predecible tanto para la rigidez a la flexión como para rigidez Gurley con el espesor de la película. Es decir, cuanto mayor es el espesor de la película, menos flexible y más rígida se vuelve la película.

Otra distinción inesperada observada entre las películas retráctiles de cinco capas de esta invención, que incluyen capas de piel de PETG, y películas retráctiles de tres capas que incluyen capas de piel de COC, es la tensión de retraimiento reducida de las películas de cinco capas de esta invención dentro del intervalo de temperatura de retraimiento relevante para las estructuras de cinco capas. La tensión de retraimiento reducida con los altos porcentajes de retraimiento requeridos es una característica de rendimiento deseable que no se ha logrado en las películas retráctiles de PETG comercialmente disponibles de la técnica anterior. Se sabe que las tensiones de retraimiento indeseablemente altas de tales películas retráctiles de la técnica anterior, cuando se forman en etiquetas retráctiles envolventes, aplastan las botellas de paredes delgadas. La comparación de la tensión de retraimiento entre una película de 5 capas dentro del alcance de esta invención, que emplea capas de piel de PETG, y una película retráctil de tres capas que emplea COC como componente predominante en las capas de piel, se muestra en la Tabla 14 a continuación:

Tabla 14.				
Propiedad de la película	Unidad de medida	TDS COC Piel – Comparativo	Piel TDS PETG – Película del ejemplo 1	Piel PTDS PETG – Ejemplo de película 2

Composición de la piel		60 % Topas 9506F-500 COC/40 % Topas 8007F-600 COC	100 % SKC Skygreen S 2008 PETG	
Composición central		40 % Adsyl 6C30F / 26,7 % Koattro DP8310M / 33,3 % Vistamaxx 3980FL		
Composición de la intercapa		Ninguna	67 % Orevac 18211/33 % Adsyl 6C30F	67 % Orevac T 9304/33% Adsyl 6C30F
Tensión de retraimiento TD				
80 °C	gramos	no probado	360	284
85 °C	gramos	529	428	357
90 °C	gramos	no probado	455	347
95 °C	gramos	529	475	383

Las películas retráctiles TD de piel PETG de cinco capas de esta invención también muestran un aumento gradual más "suave" o menos severo del retraimiento frente a la temperatura en relación con la película retráctil flotante de COC de tres capas. Esta es una característica deseable para ciertas geometrías de botellas en las que pueden producirse arrugas, pliegues o atrapamiento de aire si las fundas se encogen demasiado rápido con la temperatura a medida que la botella pasa por el túnel de retraimiento. Este es un problema conocido también en algunas aplicaciones con películas retráctiles de PETG estándar de la técnica anterior. En la figura 4 se ilustra la comparación del aumento gradual del retraimiento frente a la temperatura entre la película retráctil flotante de COC de la técnica anterior y una película de PETG de cinco capas de esta invención.

Ejemplo 9: Se evaluó una estructura de cinco capas de PETG flotante adicional (Ejemplo 8), que contiene una composición de intercapa basada en copolímero de etileno-acrilato de metilo (Lotryl 24MA07T) en combinación con terpolímero de polipropileno (Adsyl 6C30F). Esta estructura de cinco capas tiene un centro basado en una combinación de terpolímero de polipropileno (con etileno y buteno) con copolímeros de polibuteno-1 (con etileno) y con copolímeros elastoméricos de polipropileno (con etileno). Un ejemplo representativo de la película de cinco capas del Ejemplo 8 es el siguiente.

Tratamiento corona (opcional)

~2.0 – 4,0 µm	capa de piel	100 %	SKC Skygreen S 2008 PETG
~2.0 – 5,0 µm	intercapa	50 – 67 %	Arkema Lotryl 24MA07T
		33 - 50 %	Terpolímero LYB Adsyl 6C30F
35 – 40 µm	capa	40%	Terpolimero LYB Adsyl 6C30F
		26,7%	Copolímero de polibuteno-1 LYB Koattro DP8310M
		33%	Vistamaxx 3980FL
~2.0 – 5,0 µm	intercapa	50 – 67 %	Arkema Lotryl 24MA07T
			Terpolimero 33 - 50 % LYB Adsyl 6C30F
~2.0 – 4,0 µm	capa de piel	100%	SKC Skygreen S 2008 PETG

Tratamiento corona (opcional)

Las propiedades de la película producida se describen en la siguiente Tabla 15. Las propiedades ópticas (turbidez y brillo) son excelentes y la resistencia del eje z excedió el máximo para el procedimiento de prueba (sin deslaminación).

Tabla 15					
Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 9			
Composición de la piel		100 % Skygreen S 2008 PETG			
Composición central		40 % Adsyl 6C30F / 26,7 % Koattro DP8310M / 33,3 % Vistamaxx 3980FL			
Composición de la intercapa		67 % Lotryl 24MA07T / 33 % Adsyl 6C30F			
Temperaturas TDO	°C	Precalentar / estirar / recocer: 101/101/96			
Temperatura MDO	°C	85			
Rendimiento	pulg ² /lb	15.673	15.521	13.883	13.822
Densidad	g/cm ³	0,943	0,927	0,939	0,933

Grosor de la película (calculado)	micras	48	49	54	54
Grosor de la piel (medido)	micras	2,9	3,8	3,9	2,3
Espesor de intercapa (medido)	micras	2,3	2,5	4,3	4,9
Turbidez	%	2,7	2,6	2,7	2,6
45° Brillo - interior	gu	97	99	94	>100
45° Brillo - exterior	gu	98	99	94	99
Resistencia en el eje Z	g/pulg.	Sin deslaminación			
Rigidez de Gurley MD		4,6	4,1	6,1	4,4
Rigidez de flexión MD/TD	g/pulg.	1,6 / 3,4	1,6 / 3,7	2,1 / 4,6	2,1 / 4,8
Pinchazo de clavija	gramos	2.011	1.946	1.971	2.015

Además, como se muestra en la Tabla 16 a continuación, la película flotante del Ejemplo 9 de esta invención tenía propiedades de retraimiento y tensión de retraimiento muy deseables.

Tabla 16.					
Propiedad de la película	Unidad de medida	Ejemplo 9			
Composición de la piel		100 % Skygreen S 2008 PETG			
Composición central		40 % Adsyl 6C30F / 26,7 % Koattro DP8310M / 33,3 % Vistamaxx 3980FL			
Composición de la intercapa		67 % Lotryl 24MA07T / 33 % Adsyl 6C30F			
Temperaturas TDO	°C	Precalentar / estirar / recocer: 101/101/96			
Temperatura MDO	°C	85			
Retracción TD					
65° C	%	-1	0	-1	0
70° C	%	6	10	7	7
75° C	%	15	17	17	16
80° C	%	26	25	26	26
85° C	%	38	38	37	36
90° C	%	47	47	48	47

95° C	%	58	57	59	58
100° C	%	65	65	64	65
105° C	%	70	70	70	69
Tensión retráctil TD					
80° C	gramos	323	238	367	384
85° C	gramos	331	347	344	378
90° C	gramos	368	359	417	428
95° C	gramos	380	380	381	368
100° C	gramos	347	367	379	416

Estructuras de cinco capas y ejemplos de invención

A continuación, se describen estructuras de cinco capas de PETG flotante adicionales y ejemplos. Las capas de piel, con espesores equivalentes dentro del intervalo de 3 a 6 micras, comprenden al menos un copoliéster amorfo que tiene una Tg no superior a 85 °C, más preferiblemente en el intervalo de 60 °C – 85 °C y lo más preferiblemente en el intervalo de 60 °C- 80 °C. Preferiblemente, el al menos un copoliéster amorfo es un tereftalato de polietileno amorfo modificado; lo más preferiblemente un tereftalato de polietileno modificado con glicol (PETG). Las intercapas entre la piel de PETG y el centro de poliolefina tienen espesores equivalentes dentro del intervalo de 1 a 4 micras y comprenden una mezcla de terpolímero de polipropileno y un copolímero de etileno con un comonómero de acetato de vinilo, acrilato de metilo o posiblemente acrilato de etilo. Opcionalmente, el copolímero de etileno con acetato de vinilo, acrilato de metilo o posiblemente acrilato de etilo contiene grupos funcionales reactivos. La relación de mezcla del terpolímero de polipropileno y el copolímero de etileno se selecciona para producir una concentración de acetato o acrilato en la intercapa de ≥ 12 % en peso, pero $\leq 19,6$ % en peso. La estructura de cinco capas tiene un centro basado en una combinación de terpolímero de polipropileno (con etileno y buteno) o copolímero con alto contenido de etileno, un copolímero de polibuteno-1 (con etileno), un copolímero elastomérico de polipropileno (con etileno), una resina dura miscible de polipropileno, y opcionalmente un dibloque de estireno-etileno-co-buteno o estireno-etileno-co-propileno, o un tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno o estireno-etileno-co-propileno-estireno, o un tetrabloque de estireno-etileno-co-propileno o mezclas de más de uno.

Tratamiento corona (opcional)

~2,5 – 5,5 µm	capa de piel	100 %	100 % SKC Skygreen S 2008 PETG o Weezen HS200 PETG o Weezen HS310 PETG
---------------	--------------	-------	--

~1,0 – 4,0 µm	intercapa	50 – 70 %	Arkema Orevac 18211 u Orevac T 9304 o Lotryl 24ma07T
		30 – 50 %	Terpolimero LYB Adsyl 6C30F

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

		20 – 27 %	copolímero de Polibuteno-1 LYB Koattro DP8310M
		20 – 33 %	Vistamaxx 3980FL o Versify 3000
		0 – 20 %	SEB o SEBS o SEP o SEPS o S-EP-S-EP-
dibloque			Copolímero dibloque, tribloque o tetrabloque
		1 – 16 %	Plastolyn R1140 o resina dura equivalente

~1,0 – 4,0 µm	intercapa	50 -70 %	Arkema Orevac 18211 u Orevac T 9304 o Lotryl 24ma07T
		30 – 50 %	Terpolímero LYB Adsyl 6C30F

~2,5 – 5,5 µm	capa de piel	100 %	100 % SKC Skygreen S 2008 PETG o Weezen HS200 PETG o Weezen HS310 PETG
---------------	--------------	-------	--

Tratamiento corona (opcional)

La introducción de la resina dura miscible de polipropileno en el centro de la película mejorará la rigidez del centro conduciendo a una mejora en la rigidez a la Flexión y Gurley de la película en relación con la película descrita anteriormente que no contenía la resina dura. Además, se mejora sustancialmente la estabilidad térmica de la película en condiciones de almacenamiento típicas de entre 30 °C y 45 °C, según lo determinado por el retraimiento natural en 24 horas.

El material de resina dura adecuado para la incorporación en el centro 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 centro 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 $PM=820\text{ g/mol}$

La capa central de esta película de cinco capas también puede incluir uno o más copolímeros de bloques de estireno elastoméricos, reemplazando, en parte, uno o más del terpolímero de polipropileno (con etileno y buteno) o copolímero de alto etileno, copolímero de polibuteno-1 (con etileno) y componentes de copolímero elastomérico de polipropileno (con etileno). La introducción de un copolímero de bloque de estireno en el centro proporcionará un equilibrio muy atractivo de propiedades ópticas, rendimiento de retraimiento en el intervalo de $80\text{ a }95\text{ }^{\circ}\text{C}$, resistencia a la perforación y rigidez de la película.

Los copolímeros de bloque de estireno (SBC) adecuados para incorporar en el centro de poliolefina como un componente opcional incluyen 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 o estructuras de tetrabloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno-etileno-co-propileno, comercialmente disponibles de Kraton Corporation, Houston, TX o su distribuidor Univar Solutions, Downers Grove, Illinois.

Los copolímeros de bloques de estireno elastoméricos adecuados incluyen:

Kraton G1645: Elastómero tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno con un contenido de estireno del 12,5 %, índice de fluidez = $3,3\text{ dg/min}$ ($230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $2,16\text{ kg}$) y bloque de etileno-co-buteno $T_g = -42$.

Kraton G1652: Elastómero tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno con un contenido de estireno del 30 %, índice de fusión = 5 dg/min ($230\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 kg) y un peso específico de $0,91\text{ g/cm}^3$.

Kraton G1643: Elastómero tribloque de estireno-etileno-co-buteno-estireno con un contenido de estireno del 20 %, índice de fusión = 19 dg/min ($230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $2,16\text{ kg}$) 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 %, índice de fusión = 22 (230 °C, 5 kg) 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 %, índice de fluidez = 19 (190 °C, 2,16 kg), y un peso específico 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 %, índice de fusión = 13 dg/min (230 °C, 5 kg) 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 %, índice de fusión = 1 dg/min (230 °C, 5 kg) 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 %, índice de fusión < 1 dg/min (230 °C, 5 kg) y un peso específico 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: Elastómero tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno con un contenido de estireno del 13 %, índice de fluidez = 7 dg/min (230 °C, 2,16 kg).

SEPTON 20004F: Elastómero tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno con un contenido de estireno del 18 %, índice de fluidez = 5 dg/min (230 °C, 2,16 kg).

SEPTON 2002: Elastómero tribloque de estireno-etileno-co-propileno-estireno con un contenido de estireno del 30 %, índice de fluidez = 70 dg/min (230 °C, 2,16 kg).

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. Un grado de elastómero Tuftec adecuado incluiría:

Tuftec P1500 SEBS con un peso específico = 0,91 g/cm³, un contenido de PS = 30 % y un MFR = 4,0 dg/min (230 °C, 2,16 kg).

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