



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 715 665

(51) Int. CI.:

C09B 23/01 (2006.01) **B32B 27/16** (2006.01) C08J 7/04 (2006.01) **B32B 27/20** (2006.01) B32B 27/08 (2006.01) **B32B 27/28** (2006.01) B32B 27/32 (2006.01) **CO8L 23/08** (2006.01) B32B 9/04

B32B 7/02 (2006.01) B32B 7/10 B32B 7/12 (2006.01) B32B 25/08 (2006.01) B32B 27/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

21.10.2015 PCT/US2015/056658 (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional:

(87) Fecha y número de publicación internacional: 09.06.2016 WO16089496

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 21.10.2015 E 15791123 (1)

26.12.2018 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: EP 3227364

(54) Título: Películas retráctiles que comprenden un revestimiento absorbedor de NIR, y métodos de preparación de las mismas

(30) Prioridad:

01.12.2014 US 201462085979 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 05.06.2019

(73) Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%) 2040 Dow Center Midland, MI 48674, US

(72) Inventor/es:

LEANO, MAURICIO E.; **ELOWE, PAUL R.;** LEUGERS, MARY ANNE; BHATTACHARJEE, DEBKUMAR; PANGBURN, TODD O.; PETERSON, BRUCE y **TOYLI, MATTHEW**

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

DESCRIPCIÓN

Películas retráctiles que comprenden un revestimiento absorbedor de NIR, y métodos de preparación de las mismas

Campo

5

10

15

20

35

40

Formas de realización de la presente descripción se refieren generalmente a películas retráctiles basadas en polietileno y, más en particular, a películas retráctiles basadas en polietileno que tienen capacidades de absorción de radiación de infrarrojo cercano, y métodos de preparación de las mismas.

Antecedentes

El embalaje retráctil implica generalmente envolver un artículo(s) en una película termoretráctil para formar un embalaje y, a continuación, termoretractilar la película exponiéndola a calor suficiente para provocar la contracción y contacto íntimo entre la película y el artículo. El calor puede ser proporcionado por fuentes de calor convencionales, tales como aire calentado. Sin embargo, fuentes convencionales como aire calentado son generalmente aisladores y, por tanto, tienen una baja tasa de transferencia de calor. Esto puede dar lugar a túneles de aire caliente muy largos con el fin de generar los niveles necesarios de calentamiento de la película. Además, los túneles de aire caliente también pueden perder continuamente calor al entorno. Así, estos pueden dar lugar a una baja eficiencia térmica.

Por consiguiente, se desean películas retráctiles basadas en polietileno alternativas.

El documento JP-A-2003/302905 describe una etiqueta cilíndrica termoretractilable que comprende una película substrato transparente que tiene capas de impresión transparentes sobre la superficie de una película substrato transparente y está provista de capas de absorción de IR que contienen un agente de absorción de IR cercano y una resina líquida. La película substrato puede ser una película mono o multicapa que comprende LLDPE.

El documento WO-A-2012/044291 describe una película retráctil que incluye al menos una capa de película, tal como una película monocapa, o al menos una capa en una película multicapa que comprende un interpolímero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad en el intervalo de 0,920 a 0,940 g/cm³ un índice de fluidez (I2) en el intervalo de 0,1 a 3 g/10 minutos.

El documento WO-A-2010/111869 describe una película multicapa que comprende al menos dos capas, donde una primera capa comprende un primer interpolímero de etileno y al menos una alfa-olefina, caracterizada por que el primer interpolímero tiene una densidad de menos de 0,925 g/cm³, una M_V promedio y una temperatura valle entre el interpolímero y la fracción cristalina alta, T_{hc}, tal que la M_V promedio para una fracción anterior T_{hc} de ATREF dividida por M_V promedio del polímero completo de ATREF (M_{hc}/M_{hp}) es menor de 1,95 y donde el primer interpolímero tiene un CDBI menor de 60%, y donde al menos otra segunda capa comprende un segundo interpolímero de etileno y, opcionalmente al menos una alfa-olefina, donde el segundo interpolímero tiene una densidad de 0,925 a 0,965 g/cm³.

Compendio

En las formas de realización de la presente memoria se describen películas retráctiles. Las películas comprenden una película basada en polietileno que tiene una superficie superior, una superficie inferior, y que comprende una o más capas, donde al menos una capa de la película basada en polietileno comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,935 g/cm³ e índice de fluidez, I2, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min, un polietileno de baja densidad lineal que tiene una densidad de 0,900 g/cm³ a 0,965 g/cm³ e índice de fluidez, I2, de 0,05 g/10 min a 15 g/10 min, o combinaciones de los mismos, y opcionalmente, un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos, y una capa de revestimiento dispuesta sobre la superficie superior de la película basada en polietileno, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano, donde el material absorbedor de infrarrojo cercano comprende un colorante de cianina, donde el colorante de cianina tiene la fórmula siguiente:

$$\begin{array}{c} (I) \\ O > S > O \\ \\ N^{+} \\ \\ SbF_{6} \end{array}$$

También se describen en las formas de realización en la presente memoria métodos de preparación de tales películas retráctiles. El método comprende proporcionar una película basada en polietileno que tiene una superficie superior, una superficie inferior, y que comprende una o más capas, donde al menos una capa de la película basada en polietileno comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,935 g/cm³ e índice de fluidez, I2, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min, un polietileno de baja densidad lineal que tiene una densidad de 0,900 g/cm³ a 0,965 g/cm³ e índice de fluidez, I2, de 0,05 g/10 min a 15 g/10 min, o combinaciones de los mismos, y opcionalmente, un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos; y formar una capa de revestimiento sobre la superficie superior de la película basada en polietileno, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano.

También se describe en las formas de realización en la presente memoria películas retráctiles multicapa. Las películas retráctiles multicapa comprenden una película basada en polietileno que tiene una superficie superior y una superficie inferior, donde la película basada en polietileno comprende una capa central dispuesta entre una primera capa exterior y una segunda capa exterior, donde la capa central comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,935 g/cm³ e índice de fluidez, I2, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min, y opcionalmente un polietileno de baja densidad lineal, un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos, y una capa de revestimiento dispuesta sobre la superficie superior de la película basada en polietileno, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano, donde el material absorbedor de infrarrojo cercano comprende un colorante de cianina, donde el colorante de cianina tiene la fórmula siguiente:

$$O = S^{-1}O$$

$$SbF_{6}^{-1}$$

Incluso se describen adicionalmente en las formas de realización de la presente memoria películas retráctiles multicapa. Las películas retráctiles multicapa comprenden una película basada en polietileno, donde la película basada en polietileno comprende una capa central dispuesta entre una primera capa exterior y una segunda capa exterior, donde la capa central comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,935 g/cm³ e índice de fluidez, I2, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min, y opcionalmente, un polietileno de baja densidad lineal, un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos, y una capa de revestimiento entre la primera capa exterior y la segunda capa exterior, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano, donde el material absorbedor de infrarrojo cercano comprende un colorante de cianina, donde el colorante de cianina tiene la fórmula siguiente:

Incluso se describen adicionalmente en las formas de realización de la presente memoria métodos de preparación de películas retráctiles multicapa. El método comprende disponer una película basada en polietileno que tiene una superficie superior y una superficie inferior, donde la película basada en polietileno comprende una capa central dispuesta entre una primera capa exterior y una segunda capa exterior, donde la capa central comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,935 g/cm³ e índice de fluidez, I2, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min, y opcionalmente, un polietileno de baja densidad lineal, un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos; y formar un polietileno de densidad, un polietileno de alta densidad o combinaciones de los mismos; y formar una capa de revestimiento sobre la superficie superior de la película basada en polietileno, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano.

Incluso se describen adicionalmente en las formas de realización de la presente memoria métodos de preparación de películas retráctiles multicapa. El método comprende disponer una película basada en polietileno, donde la película basada en polietileno comprende una capa central dispuesta entre una primera capa exterior y una segunda capa exterior, donde la capa central comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,935 g/cm³ e índice de fluidez, l2, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min, y opcionalmente, un polietileno de baja densidad lineal, un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos; y disponer una capa de revestimiento entre la primera capa exterior y la segunda capa exterior, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano.

Características y ventajas adicionales de las formas de realización se expondrán en la descripción detallada que sigue, y en parte serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción o se reconocerán poniendo en práctica las formas de realización descritas en la presente memoria, incluyendo la descripción detallada que sigue, las reivindicaciones, así como los dibujos adjuntos.

Se sobrentiende que tanto lo anterior como la siguiente descripción describen diversas formas de realización y pretenden proporcionar una visión general o contexto para comprender la naturaleza y carácter de la materia objeto reivindicada. Los dibujos adjuntos se incluyen para proporcionar una mejor comprensión de las diversas formas de realización, y se incorporan en, y constituyen parte de la presente memoria descriptiva. Los dibujos ilustran las diversas formas de realización descritas en la presente memoria y, junto con la descripción sirven para explicar los principios y operaciones de la materia objeto reivindicada.

Breve descripción de los dibujos

FIG. 1 representa gráficamente la absorbancia de radiación para películas retráctiles basadas en polietileno multicapa revestidas con diversas cantidades de material absorbedor de infrarrojo cercano de acuerdo con una o más formas de realización mostradas y descritas en la presente memoria.

FIG. 2 representa gráficamente la absorbancia de radiación a una longitud de onda de 930 nm para la cara revestida y no revestida de películas retráctiles basadas en polietileno multicapa de acuerdo con una o más formas de realización mostradas y descritas en la presente memoria.

Descripción detallada

15

25

30

45

Se hará ahora referencia con detalle a formas de realización de películas retráctiles, películas multicapa y métodos para las mismas. Las películas retráctiles y películas retráctiles multicapa pueden usarse en el embalaje de múltiples artículos. Sin embargo, se aprecia que esto es únicamente una implementación ilustrativa de las formas de realización descritas en la presente memoria. Las formas de realización son aplicables a otras tecnologías que son susceptibles a problemas similares a los descritos antes. Por ejemplo, las películas retráctiles y películas retráctiles multicapa descritas en la presente memoria pueden usarse en otras aplicaciones de embalajes flexibles, tales como, sacos de transporte pesado, revestimientos, sacos, bolsas de pie, bolsas de detergente, bolsitas, etc., todos los cuales están dentro del alcance de las presentes formas de realización.

Las películas retráctiles y películas retráctiles multicapa descritas en la presente memoria están basadas en polietileno o basadas en etileno. El término "basadas en polietileno" o "basadas en etileno," se usa de forma indistinta en la presente memoria para indicar que la película contiene más de 50% en peso, al menos 60% en peso, al menos 70% en peso, al menos 75% en peso, al menos 80% en peso, al menos 85% en peso, al menos 90% en peso, al menos 95% en peso, al menos 99% en peso, al menos 100% en peso, basado en el peso total de polímero presente en las películas, de polímeros de polietileno.

En formas de realización en la presente memoria, las películas retráctiles pueden comprender una película basada en polietileno que tiene una superficie superior, una superficie inferior, y que comprende una o más capas, donde al menos una capa de la película basada en polietileno comprende un polietileno de baja densidad, un polietileno de baja densidad lineal, o combinaciones de los mismos, y una capa de revestimiento dispuesta sobre la superficie superior de la película basada en polietileno, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano. La película basada en polietileno de las películas retráctiles descritas en la presente memoria puede además, opcionalmente, comprender un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, la película retráctil munticapa.

En formas de realización de la presente memoria, las películas retráctiles multicapa pueden comprender una película basada en polietileno que tiene una superficie superior y una superficie inferior, donde la película basada en polietileno comprende una capa central dispuesta entre una primera capa exterior y una segunda capa exterior, donde la capa central comprende un polietileno de baja densidad, y una capa de revestimiento dispuesta sobre la superficie superior de la película basada en polietileno, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano. La película basada en polietileno de las películas retráctiles multicapa descritas en la presente memoria puede además, comprender opcionalmente un polietileno de baja densidad lineal, un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos.

En formas de realización de la presente memoria, las películas retráctiles multicapa pueden comprender también una película basada en polietileno, donde la película basada en polietileno comprende una capa central dispuesta entre una primera capa exterior y una segunda capa exterior, donde la capa central comprende un polietileno de baja densidad, y una capa de revestimiento dispuesta entre la primera capa exterior y la segunda capa exterior, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano. La película basada en polietileno de las películas retráctiles multicapa descritas en la presente memoria pueden además, comprender opcionalmente un polietileno de baja densidad lineal, un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos.

En algunas formas de realización, la al menos una capa de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles y la capa central de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles multicapa comprenden de 5 a 100% en peso del polietileno de baja densidad, basado en el peso de polímero total presente en la al menos una capa o la capa central. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, las películas retráctiles y las películas retráctiles multicapa pueden comprender de 5 a 95% en peso, de 15 a 95% en peso, de 25 a 95% en peso, de 35 a 95% en peso, de 45 a 95% en peso, de 80 a 95% en peso, del polietileno de baja densidad. En otros ejemplos, las películas retráctiles y las películas retráctiles multicapa pueden comprender de 5 a 45% en peso, de 5 a 40% en peso, de 5 a 35% en peso, de 5 a 30% en peso, de 5 a 25% en peso, o de 5 a 20% en peso, del polietileno de baja densidad.

En otras formas de realización, la al menos una capa de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles y la capa central de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles multicapa comprende de 5 a 100% en peso del polietileno de baja densidad lineal, basado en el peso de polímero total presente en la al menos una capa o la capa central. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, las películas retráctiles y las películas retráctiles multicapa pueden comprender de 5 a 95% en peso, de 15 a 95% en peso, de 25 a 95% en peso, de 35 a 95% en peso, de 45 a 95% en peso, de 55 a 95% en peso, de 65 a 95% en peso, de 75 a 95% en peso, o de 80 a 95% en peso, del polietileno de baja densidad lineal. En otros ejemplos, las películas retráctiles y las películas retráctiles multicapa pueden comprender de 5 a 45% en peso, de 5 a 40% en peso, de 5 a 35% en peso, de 5 a 30% en peso, de 5 a 25% en peso, o de 5 a 20% en peso, del polietileno de baja densidad lineal.

En otras formas de realización, la al menos una capa de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles y la capa central de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles multicapa comprende 5 a 100% en peso del polietileno de baja densidad y de 5 a 100% en peso del polietileno de baja densidad lineal, basado en el peso de polímero total presente en la al menos una capa o la capa central. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, las películas retráctiles y las películas retráctiles multicapa pueden comprender 5 a 50% en peso, 5 a 45% en peso, 10 a 45% en peso, 15 a 45% en peso, 20 a 45% en peso, 0 25 a 45% en peso del polietileno de baja densidad y de 50 a 95% en peso, 55 a 95% en peso, 55 a 90% en peso, 55 a 85% en peso, 55 a 80% en peso, 0 55 a 75% en peso del polietileno de baja densidad lineal. En otros ejemplos, las películas retráctiles y las películas retráctiles multicapa pueden comprender de pueden comprender 50 a 95% en peso, 55 a 95% en peso, 60 a 95% en peso, 65 a 95% en peso, 70 a 95% en peso, 0 70 a 90% en peso del polietileno de baja densidad y de 5 a 50% en peso, 5 a 45% en peso, 5 a 45% en peso, 5 a 40% en peso, 5 a 35% en peso, 5 a 30% en peso, 0 10 a 30% en peso del polietileno de baja densidad lineal.

En algunas formas de realización de la presente memoria, la al menos una capa de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles o la capa central de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles multicapa pueden incluir también mezclas de LDPE/LDPE donde una de las resinas LDPE tiene, por ejemplo, un índice de fluidez relativamente alto y la otra tiene, por ejemplo, un índice de fluidez menor y está más altamente ramificada. La al menos una capa de las películas retráctiles y la capa central de las películas retráctiles multicapa también pueden incluir mezclas de LLDPE/LLDPE, mezclas de LDPE/LDPE/LDPE, mezclas de LLDPE/LDPE, así como otras combinaciones útiles en una película termoretractilable.

Polietileno de baja densidad (LDPE)

30

35

40

45

El polietileno de baja densidad puede tener una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,935 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad puede tener una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,930 g/cm³, 0,917 g/cm³ a 0,925 g/cm³, o 0,919 g/cm³ a 0,925 g/cm³. En otras formas de realización, el polietileno de baja densidad puede tener una densidad de 0,920 g/cm³ a 0,935 g/cm³, 0,922 g/cm³ a 0,935 g/cm³, o 0,925 g/cm³ a 0,935 g/cm³. El polietileno de baja densidad puede tener un índice de fluidez, o 12, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad puede tener un índice de fluidez de 0,1 a 4 g/10 min, 0,1 a 3,5 g/10 min, 0,1 a 3 g/10 min, 0,1 g/10 min a 2,5 g/10 min, 0,1 g/10 min a 2,5 g/10 min, 0,1 g/10 min a 1,5 g/10 min. En otras formas de realización, el LDPE tiene un índice de fluidez de 0,2-0,9 g/10 min.

El polietileno de baja densidad puede tener una resistencia de la masa fundida de 10 cN a 35 cN. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad puede tener una resistencia de la masa fundida de 10 cN a 30 cN, de 10 cN a 28 cN, de 10 cN a 25 cN, de 10 cN a 20 cN, o de 10 cN a 18 cN. En otras formas de realización, el polietileno de baja densidad puede tener una resistencia de la masa fundida de 12 cN a 30 cN, de 15 cN a 30 cN, de 18 cN a 30 cN, de 20 cN a 30 cN, o de 22 cN a 30 cN. En otras formas de realización, el polietileno de baja densidad puede tener una resistencia de la masa fundida de 12 cN a 28 cN, de 12 cN a 25 cN, de 15 cN a 25 cN, de 15 cN a 23 cN, o de 17 cN a 23 cN.

El polietileno de baja densidad puede tener una distribución de peso molecular (MWD o Mw/Mn) de 5 a 20. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad puede tener una MWD de 5 a 18, de 5 a 15, de 5 a 12, de 5 a 10, o de 5 a 8. En otras formas de realización, el polietileno de baja densidad puede tener una MWD de 8 a 20, de 10 a 20, de 12 a 20, de 15 a 20, o de 17 a 20. En otras formas de realización, el polietileno de baja densidad puede tener una MWD de 8 a 18, de 8 a 15, de 10 a 18, o de 10 a 15. La MWD puede medirse de acuerdo con el método de prueba de Cromatografía de Exclusión Molecular de Triple Detector (TDGPC) expuesto más adelante.

El LDPE puede incluir polímeros ramificados que están parcial o totalmente homopolimerizados o copolimerizados en reactores tipo autoclave y/o tubulares, o cualquier combinación de los mismos, usando cualquier tipo de reactor o configuración de reactor conocida en la técnica, a presiones superiores a 100 MPa (14500 psi) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N.º 4,599,392). En algunas formas de realización, el LDPE puede prepararse

en un proceso en autoclave bajo condiciones de monofase diseñadas para impartir altos niveles de ramificación de cadena larga, tal como se describe en la publicación de patente PCT WO 2005/023912. Ejemplos de LDPE adecuados pueden incluir, aunque sin estar limitados a los mismos, homopolímeros de etileno, y copolímeros de alta presión, incluyendo etileno interpolimerizado con, por ejemplo, acetato de vinilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, monóxido de carbono o combinaciones de los mismos. El etileno también puede estar interpolimerizado con comonómero de alfa-olefina, por ejemplo, al menos una alfa-olefina C3-C20, tal como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y mezclas de los mismos. Resinas de LDPE ejemplo pueden incluir, aunque sin estar limitadas a las mismas, resinas comercializadas por The Dow Chemical Company, tales como resinas LDPE 1321, resinas LDPE 6211, resinas LDPE 6621, o resinas AGILITY™ 1000 y 2001, resinas comercializadas por Westlake Chemical Corporation (Houston, TX), tales como EF412, EF602, EF403, o EF601, resinas comercializadas por LyondellBasell Industries (Houston, TX), tales como, PETROTHENE™ M2520 o NA940, y resinas comercializadas por The ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX) tales como LDPE LD 051.LQ o NEXXSTAR™ LDPE-00328. Otras resinas de LDPE ejemplo se describen en los documentos WO 2014/051682 y WO 2011/019563.

Polietileno de Baja Densidad Lineal (LLDPE)

20

25

30

35

40

45

50

55

En algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal tiene una cadena principal de polímero que puede carecer de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables. Tal como se usa en la presente memoria, "ramificaciones de cadena larga" se refiere a ramificaciones que tienen una longitud de cadena mayor que la de cualquiera de las ramificaciones de cadena corta, que son un resultado de la incorporación de comonómeros. La ramificación de cadena larga puede ser aproximadamente de la misma longitud o tan larga como la longitud de la cadena principal del polímero. En otras formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal puede tener ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables. Por ejemplo, en algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal está sustituido con un promedio de 0,001 ramificaciones de cadena larga/10000 carbonos a 3 ramificaciones de cadena larga/10000 carbonos, de 0,001 ramificaciones de cadena larga/10000 carbonos a 1 ramificación de cadena larga/10000 carbonos, de 0,05 ramificaciones de cadena larga/10000 carbonos a 1 ramificación de cadena larga/10000 carbonos. En otras formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal está sustituido con un promedio de menos de 1 ramificación de cadena larga/10000 carbonos, menos de 0,5 ramificaciones de cadena larga/10000 carbonos, o menos de 0.05 ramificaciones de cadena larga/10000 carbonos, o menos de 0,01 ramificaciones de cadena larga/10000 carbonos. Las Ramificaciones de Cadena Larga (LCB) pueden determinarse por técnicas convencionales conocidas en la industria, tales como espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ¹³C (RMN de ¹³C), y pueden cuantificarse usando, por ejemplo, el método de Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 & 3), pág. 285-297). Otros dos métodos que pueden usarse incluyen cromatografía de exclusión molecular acoplada a un detector de difusión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS), y cromatografía de exclusión molecular acoplada con un detector viscosimétrico diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramificaciones de cadena larga, y las teorías subyacentes, han sido bien documentadas en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Zimm, B. H. and Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949) y Rudin A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, Nueva York (1991), páginas 103-112.

60 En algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal puede ser un polietileno unimodal o multimodal (por ejemplo, bimodal) ramificado de forma homogénea o ramificado de forma heterogénea. Tal como se

usa en la presente memoria, "unimodal" se refiere a que la MWD en una curva GPC no presenta sustancialmente polímeros de varios componentes (es decir, no existen o no son sustancialmente apreciables elevaciones, ensanchamientos o colas en la curva GPC). En otras palabras, el grado de separación es cero o sustancialmente próximo a cero. Tal como se usa en la presente memoria, "multimodal" se refiere a que la MWD en una curva GPC presenta dos o más componentes poliméricos, donde un componente polimérico puede incluso existir como una elevación, ensanchamiento o cola respecto a la MWD del otro componente polimérico. El polietileno de baja densidad lineal comprende homopolímeros de etileno, interpolímeros de etileno y al menos un comonómero, y mezclas de los mismos. Ejemplos de comonómeros adecuados pueden incluir alfa-olefinas. Alfa-olefinas adecuadas pueden incluir aquellas que contienen de 3 a 20 átomos de carbono (C3-C20). Por ejemplo, la alfa-olefina puede ser una alfa-olefina C4-C20, una alfa-olefina C4-C12, una alfa-olefina C3-C10, una alfa-olefina C3-C8, un alfa-olefina C4-C8 o una alfa-olefina C6-C8. En algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal es un copolímero de etileno/alfa-olefina donde la alfa-olefina está seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno. En otras formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal es un copolímero de etileno/alfa-olefina donde la alfa-olefina está seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En otras formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal es un copolímero de etileno/alfa-olefina donde la alfa-olefina está seleccionada del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno. Incluso en otras formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal es un copolímero de etileno/alfa-olefina donde la alfa-olefina es 1-octeno. Incluso en otras formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal es un copolímero de etileno/alfa-olefina sustancialmente lineal, donde la alfa-olefina es 1-octeno. En algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal es un copolímero de etileno/alfa-olefina, donde al alfa-olefina es 1-buteno.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

En algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal es un copolímero de etileno/alfa-olefina que puede comprender más de 50%, en peso, de las unidades derivadas de etileno. Todos los valores individuales y subintervalos mayores de 50%, en peso, están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, el polietileno de baja densidad lineal es un copolímero de etileno/alfa-olefina que puede comprender al menos 60%, al menos 70%, al menos 80%, al menos 90%, al menos 92%, al menos 95%, al menos 97%, al menos 98%, al menos 99%, al menos 99,5%, de más de 50% a 99%, de más de 50% a 97%, de más de 50% a 94%, de más de 50% a 90%, de 70% a 99,5%, de 70% a 99%, de 70% a 97%, de 70% a 94%, de 80% a 99,5%, de 80% a 99%, de 80% a 97%, de 80% a 94%, de 80% a 90%, de 85% a 99,5%, de 85% a 99%, de 85% a 97%, de 88% a 99,9%, 88% a 99,7%, de 88% a 99,5%, de 88% a 99%, de 88% a 98%, de 88% a 97%, de 88% a 95%, de 88% a 94%, de 90% a 99,9%, de 90% a 99,5%, de 90% a 99%, de 90% a 97%, de 90% a 95%, de 93% a 99,9%, de 93% a 99,5%, de 93% a 99%, o de 93% a 97%, en peso, de las unidades derivadas de etileno. El polietileno de baja densidad lineal es un copolímero de etileno/alfa-olefina que puede comprender menos de 30%, en peso, de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina. Todos los valores individuales y subintervalos menores de 30%, en peso, están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, el polietileno de baja densidad lineal es un copolímero de etileno/alfa-olefina que puede comprender menos de 25%, menos de 20%, menos de 18%, menos de 15%, menos de 12%, menos de 10%, menos de 8%, menos de 5%, menos de 4%, menos de 3%, de 0,2 a 15 %, 0,2 a 12%, 0,2 a 10%, 0.2 a 8%, 0.2 a 5%, 0.2 a 3%, 0.2 a 2%, 0.5 a 12%, 0.5 a 10%, 0.5 a 8%, 0.5 a 5%, 0.5 a 3%, 0.5 a 2.5%, 1 a 10%, 1 a 8%, 1 a 5%, 1 a 3%, 2 a 10%, 2 a 8%, 2 a 5%, 3,5 a 12%, 3,5 a 10%, 3,5 a 8%, 3,5% a 7%, o 4 a 12%, 4 a 10%, 4 a 8%, o 4 a 7%, en peso, de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina. El contenido en comonómero puede medirse usando cualquier técnica adecuada, tal como técnicas basadas en espectroscopía de resonancia magnética nuclear ("RMN"), y, por ejemplo, por análisis de RMN de 13C como se describe en la patente de Estados Unidos 7.498.282.

En algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal es un copolímero de etileno/alfa-olefina que puede comprender al menos 90 por ciento en moles de unidades derivadas de etileno. Todos los valores individuales y subintervalos desde al menos 90 por ciento en moles están incluidos y descritos en la presente memoria; Por ejemplo, el polietileno de baja densidad lineal es un copolímero de etileno/alfa-olefina que puede comprender al menos 93 por ciento, al menos 95 por ciento, al menos 96 por ciento, al menos 97 por ciento, al menos 98 por ciento, al menos 99 por ciento, en moles, de unidades derivadas de etileno; o de forma alternativa, el polietileno de baja densidad lineal es un copolímero de etileno/alfa-olefina que puede comprender de 85 a 99,5 por ciento, de 85 a 99 por ciento, de 85 a 97 por ciento, de 85 a 95 por ciento, de 88 a 99,5 por ciento, de 88 a 99 por ciento, de 88 a 97 por ciento, de 88 a 95 por ciento, de 90 a 99,5 por ciento, de 90 a 99 por ciento, de 90 a 97 por ciento, de 90 a 95 por ciento, de 92 a 99,5, de 92 a 99 por ciento, de 92 a 97 por ciento, de 95 a 99,5, de 95 a 99 por ciento, de 97 a 99,5 por ciento, o de 97 a 99 por ciento, en moles, de unidades derivadas de etileno. El polietileno de baja densidad lineal es un copolímero de etileno/alfa-olefina que puede comprender menos de 15 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina. Todos los valores individuales y subintervalos desde menos de 15 por ciento en moles están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, el polietileno de baja densidad lineal es un copolímero de etileno/alfa-olefina que puede comprender menos de 12 por ciento, menos de 10 por ciento, menos de 8 por ciento, menos de 7 por ciento, menos de 5 por ciento, menos de 4 por ciento, o menos de 3 por ciento, en moles, de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina; o de forma alternativa, el polietileno de baja densidad lineal es un copolímero de etileno/alfa-olefina que puede comprender de 0,5 a 15 por ciento, de 0,5 a 12 por ciento, de 0,5 a 10 por ciento, 0,5 a 8 por ciento, 0,5 a 5 por ciento, 0,5 a 3 por ciento, 1 a 12 por ciento, 1 a 10 por ciento, 1 a 8 por ciento, 1 a 5 por ciento, 2 a 12 por ciento, 2 a 10 por ciento, 2 a 8 por ciento, 2 a 5 por ciento, 3 a 12 por ciento, 3 a 10 por ciento, 3 a 7 por ciento, en moles,

de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina. El contenido en comonómero puede medirse usando cualquier técnica adecuada, tal como técnicas basadas en espectroscopía de resonancia magnética nuclear ("RMN"), y, por ejemplo, por análisis de RMN de 13C como se describe en la patente de Estados Unidos 7,498,282.

Otros ejemplos de polietileno de baja densidad lineal adecuado incluyen polímeros de etileno sustancialmente lineales, que se definen con detalle en la patente de Estados Unidos número 5,272,236, patente de Estados Unidos número 5,278,272, patente de Estados Unidos número 5,582,923, patente de Estados Unidos número 5,733,155, y en el documento EP2653392; composiciones de polímero de etileno lineal homogéneamente ramificado,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

tales como las de la patente de Estados Unidos número 3.645.992; polímeros de etileno heterogéneamente ramificado, tales como los preparados de acuerdo con el proceso descrito en la patente de Estados Unidos número 4,076,698; y/o mezclas de los mismos (tal como los descritas en la patente de Estados Unidos número 3,914,342 o la patente de Estados Unidos número 5,854,045). En algunas formas de realización, el polietileno lineal de baja densidad puede incluir resinas ELITE™, ELITE™ AT, ATTANE™, AFFINITY™, FLEXOMER™, o DOWLEX™ comercializadas por The Dow Chemical Company, incluyendo, por ejemplo, resinas ELITE™ 5100G o 5400G, resinas ELITE™ AT 6401, ATTANE™ 4201 o 4202, resinas AFFINITY™ 1840, y DOWLEX™ 2020, 2045G, 2049G, o 2685; resinas EXCEED™ o ENABLE™ comercializadas por Exxon Mobil Corporation, incluyendo, por ejemplo, resinas EXCEED™ 1012, 1018 o 1023JA, y resinas ENABLE™ 27-03, 27-05, o 35-05; resinas de polietileno de baja densidad lineal comercializadas por Westlake Chemical Corporation, incluyendo, por ejemplo, resinas LLDPE LF1020 o HIFOR Xtreme™ SC74836; resinas de polietileno de baja densidad lineal comercializadas por LyondellBasell Industries, incluyendo, por ejemplo, resinas PETROTHENE™ GA501 y LP540200, y resina ALATHON™ L5005; resinas de polietileno de baja densidad lineal comercializadas por Nova Chemicals Corp., incluyendo, por ejemplo, SCLAIR™ FP120 v NOVAPOL™ TF-Y534; resinas de polietileno de baja densidad lineal comercializadas por linear Chevron Phillips Chemical Company, LLC, incluyendo, por ejemplo, resinas mPACT™ D139 o D350 y resina MARFLEX™ HHM TR-130; resinas de polietileno de baja densidad lineal comercializadas por Borealis AG, incluyendo, por ejemplo, resina BORSTAR™ FB 2310.

El polietileno de baja densidad lineal puede prepararse por procesos de polimerización en fase gaseosa, en solución o en suspensión, o cualquier combinación de los mismos, usando cualquier tipo de reactor o configuración de reactor conocida en la técnica, por ejemplo, reactores en fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de bucle, reactores tipo depósito agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie, y/o cualquier combinación de los mismos. En algunas formas de realización, se usan reactores en fase gaseosa o en suspensión. El polietileno de baja densidad lineal adecuado puede producirse de acuerdo con los procesos descritos en las páginas 15-17 v 20-22 en el documento WO 2005/111291 A1. Los catalizadores usados para preparar el polietileno de baja densidad lineal descrito en la presente memoria pueden incluir catalizadores de Ziegler-Natta, de cromo, metalocénicos, de geometría impedida o de sitio único. En algunas formas de realización, el LLDPE puede ser un znLLPDPE, que se refiere a polietileno lineal preparado usando catalizadores de Ziegler-Natta, un uLLDPE o "polietileno de densidad ultra baja lineal" que puede incluir polietilenos lineales preparados usando catalizadores de Ziegler-Natta o un mLLDPE, que se refiere a LLDPE preparado usando polietileno catalizado por metaloceno o por geometría impedida. En algunas formas de realización, puede prepararse LLDPE unimodal usando una polimerización de una sola etapa, por ejemplo, polimerización en suspensión, en solución, o en fase gaseosa. En algunas formas de realización, el LLDPE unimodal puede prepararse mediante polimerización en solución. En otras formas de realización, el LLDPE unimodal puede prepararse mediante polimerización en suspensión en un depósito de suspensión. En otra forma de realización, el LLDPE unimodal puede prepararse mediante en un reactor de bucle, por ejemplo, en un proceso de polimerización en bucle de una única etapa. Procesos de reactores de bucle se describen con detalle en los documentos WO/2006/045501 o WO2008104371. Los polímeros multimodales (por ejemplo, bimodales) pueden prepararse por mezcla mecánica de dos o más componentes poliméricos preparados por separado o preparados in situ en un proceso de polimerización de varias etapas. Tanto la mezcla mecánica como la preparación in situ. En algunas formas de realización, puede prepararse un LLDPE multimodal in-situ en una polimerización de varias etapas, es decir, dos o más etapas, o mediante el uso de uno o más catalizadores de polimerización diferentes, incluyendo catalizadores de sitio sencillo, múltiple o doble, en una polimerización en una etapa. Por ejemplo, el LLDPE multimodal se produce en al menos una polimerización en dos etapas usando el mismo catalizador, por ejemplo, para un catalizador de un único sitio o de Ziegler-Natta, como se describe en la patente de Estados Unidos 8,372,931. Así, por ejemplo, pueden emplearse dos reactores en solución, dos reactores en suspensión, dos reactores en fase gaseosa, o cualquier combinación de los mismos, en cualquier orden, tal como se describe en las patentes de Estados Unidos 4,352,915 (dos reactores en suspensión), 5,925,448 (dos reactores en lecho fluidizado), y 6,445,642 (reactor de bucle seguido por un reactor en fase gaseosa. Sin embargo, en otras formas de realización, el polímero multimodal, por ejemplo, LLDPE, puede prepararse usando una polimerización en suspensión en un reactor de bucle seguida por una polimerización en fase gaseosa en un reactor en fase gaseosa como se describe en el documento EP 2653392 A1.

En formas de realización de la presente memoria, el polietileno de baja densidad lineal tiene una densidad de 0,900 a 0,965 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,900 a 0,965 g/cm³ están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal tiene una densidad de 0,910 a 0,935 g/cm³, 0,910 a 0,930 g/cm³, 0,910 a 0,927 g/cm³, 0,910 a 0,925 g/cm³, o 0,910 a 0,920 g/cm³. En otras formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal tiene una densidad de 0,915 a 0,940 g/cm³, 0,915 a 0,935 g/cm³, 0,915 a 0,930 g/cm³, 0,915 a 0,927 g/cm³, o 0,915 a 0,925 g/cm³. En otras formas

de realización, el polietileno de baja densidad lineal tiene una densidad de 0,930 a 0,965 g/cm³, o 0,932 a 0,950 g/cm³, 0,932 a 0,940 g/cm³ o 0,932 a 0,938 g/cm³. Las densidades descritas en la presente memoria se determinan de acuerdo con la norma ASTM D-792.

En formas de realización de la presente memoria, el polietileno de baja densidad lineal tiene un índice de fluidez, o l2, de 0,05 g/10 min a 15 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,05 g/10 min a 15 g/10 min están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal tiene un índice de fluidez de 0,05 g/10 min a 10 g/10 min, 0,05 g/10 min a 5 g/10 min, 0,1 g/10 min a 3 g/10 min, 0,1 g/10 min, 0,1 g/10 min a 1,5 g/10 min, o 0,1 g/10 min a 1,2 g/10 min. En otras formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal tiene un índice de fluidez de 0,2 g/10 min a 15 g/10 min, 0,2 g/10 min a 3 g/10 min, 0,2 g/10 min a 2 g/10 min, 0,2 g/10 min a 3 g/10 min, 0,2 g/10 min a 2 g/10 min, 0,2 g/10 min a 1,5 g/10 min, o 0,2 g/10 min a 1,2 g/10 min. El índice de fluidez, o l2, se determina de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg.

En algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal puede tener una relación de índices de fluidez, I10/I2, de 6 a 20. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, el polietileno de baja densidad lineal puede tener una relación de índices de fluidez I10/2, de 7 a 20, de 9 a 20, de 10 a 20, de 12 a 20, o de 15 a 20. En otras formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal puede tener una relación de índices de fluidez, I₁₀/I₂, de menos de 20, menos de 15, menos de 12, menos de 10, o menos de 8. En otras formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal puede tener una relación de índices de fluidez, I₁₀/I₂, de 6 a 18, de 6 a 16, de 6 a 15, de 6 a 12, o de 6 a 10. Incluso en otras formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal puede tener una relación de índices de fluidez, I₁₀/I₂, de 7 a 18, de 7 a 16, de 8 a 15, de 8 a 14, o de 10 a 14.

En algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal puede tener una relación de índices de fluidez, I10/I2, de 20 a 80. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, el polietileno de baja densidad lineal puede tener una relación de índices de fluidez, I21/2, de 20 a 75, 20 a 70, 20 a 65, 20 a 60, 20 a 55, 20 a 50, 25 a 75, 25 a 70, 25 a 65, 25 a 60, 25 a 55, 25 a 50, 30 a 80, 30 a 75, 30 a 70, 30 a 65, 30 a 60, 30 a 55, 30 a 50, 35 a 80, 35 a 75, 35 a 70, 35 a 65, 35 a 60, o 35 a 55 g/10 min. En otras formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal puede tener una relación de índices de fluidez, I21/I2, de menos de 50, menos de 47, menos de 45, menos de 40, menos de 35, menos de 30. En otras formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal puede tener una relación de índices de fluidez, I21/I2, de 20 a 40, 20 a 37, 22 a 37, 22 a 35, 25 a 35, o 25 a 30.

En algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal puede tener una relación Mw/Mn de menos de 10,0. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, el polietileno de baja densidad lineal puede tener una relación Mw/Mn de menos de 9,0, menos de 7,0, menos de 6,0, menos de 5,5, menos de 5,0, menos de 4,5, menos de 4,0, o menos de 3,8. En otras formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal puede tener una relación Mw/Mn de 2,0 a 10,0, de 2,0 a 8,0, de 2,0 a 6,0, 2,0 a 5,5, 2,0 a 5,0, 2,0 a 4,5, 2,0 a 4,0, 2,2 a 6,0, 2,2 a 5,5, 2,2 a 5,0, 2,2 a 4,5, 2,2 a 4,0, 2,5 a 6,0, 2,5 a 5,5, 2,5 a 5,0, 2,5 a 4,5, o 2,5 a 4,0. En otras formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal puede tener una relación Mw/Mn de 3,0 a 5,5, 3,0 a 4,5, 3,0 a 4,0, 3,2 a 5,5, 3,2 a 5, o 3,2 a 4,5. La relación Mw/Mn puede determinarse por cromatografía de exclusión molecular convencional (GPC) como se describe más adelante.

En algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal puede tener una relación Mz/Mw de 1,5 a 6,0. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. El polietileno de baja densidad lineal puede variar desde un límite inferior de 1,5, 1,75, 2,0, 2,5, 2,75, 3,0, o 3,5 a un límite superior de 1,65, 1,85, 2,0, 2,55, 2,90, 3,34, 3,79, 4,0, 4,3, 4,5, 5,0, 5,25, 5,5, 5,8, 6,0. Por ejemplo, en algunas formas de realización, el polietileno de baja densidad lineal puede tener una relación Mz/Mw de 1,5 a 5,5, 1,5 a 4,0, 1,5 a 4,0, 1,5 a 3,5, 1,5 a 3,0, o de 1,5 a 2,5.

Polímeros opcionales

15

20

25

30

35

50

55

En formas de realización de la presente memoria, la al menos una capa de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles y la capa central de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles multicapa puede comprender, opcionalmente, un polietileno de media densidad (MDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE), o combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, la al menos una capa de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles y la capa central de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles multicapa puede comprender de 5 a 100%, en peso de la composición de polímero, de MDPE. Todos los valores individuales y subintervalos de 5 a 100% están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, las películas retráctiles o películas retráctiles multicapa pueden comprender de 25 a 100%, 30 a 100%, 35 a 90%, 40 a 85%, 40 a 80%, en peso de la composición de polímero, de MDPE. En otras formas de realización, las películas retráctiles o películas retráctiles multicapa pueden comprender adicionalmente de 1 a 30%, 1 a 20%, 1 a 15%, 1 a 10%, en peso de la composición de polímero, de MDPE. En otras formas de realización, las películas retráctiles o películas retráctiles multicapa pueden comprender adicionalmente de 5 a 10%, en peso de la composición de polímero, de MDPE.

En algunas formas de realización, la al menos una capa de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles y la capa central de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles multicapa puede comprender de 5 a 100%, en peso de la composición de polímero, de HDPE. Todos los valores individuales y subintervalos de 5 a 100% están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, las películas retráctiles o películas retráctiles multicapa pueden comprender de 25 a 100%, 30 a 100%, 35 a 90%, 40 a 85%, 40 a 80%, en peso de la composición de polímero, de HDPE. En otras formas de realización, las películas retráctiles o películas retráctiles multicapa pueden comprender adicionalmente de 1 a 30%, 1 a 20%, 1 a 15%, 1 a 10%, en peso de la composición de polímero, de HDPE. En otras formas de realización, las películas retráctiles o películas retráctiles multicapa pueden comprender adicionalmente de 5 a 10%, en peso de la composición de polímero, de HDPE.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

En algunas formas de realización, la al menos una capa de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles y la capa central de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles multicapa pueden comprender no más de 50%, en peso de la composición de polímero, de un polietileno de media densidad (MDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE), o combinaciones de los mismos. En otras formas de realización, la al menos una capa de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles y la capa central de la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles multicapa pueden comprender no más de 40%, en peso de la composición de polímero, de un polietileno de media densidad (MDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE), o combinaciones de los mismos.

El MDPE puede ser un homopolímero de etileno o copolímeros de etileno y alfa-olefinas. Alfa-olefinas adecuadas pueden incluir aquellas que contienen de 3 a 20 átomos de carbono (C3-C20). Por ejemplo, la alfa-olefina puede ser una alfa-olefina C4-C20, una alfa-olefina C4-C12, una alfa-olefina C3-C10, una alfa-olefina C3-C8, un alfa-olefina C4-C8 o una alfa-olefina C6-C8. En algunas formas de realización, el MDPE es un copolímero de etileno/alfa-olefina, donde la alfa-olefina está seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno. En otras formas de realización, el MDPE es un copolímero de etileno/alfa-olefina, donde la alfa-olefina está seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

El MDPE puede tener una densidad de 0,923 g/cm³ y 0,935 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, el MDPE puede tener una densidad de 0,923 g/cm³ a 0,934 g/cm³, 0,923 g/cm³ a 0,932 g/cm³, o 0,923 g/cm³ a 0,935 g/cm³ a 0,935 g/cm³, o 0,929 g/cm³ a 0,935 g/cm³. El MDPE puede tener una densidad de 0,925 g/cm³ a 0,935 g/cm³, 0,928 g/cm³ a 0,935 g/cm³, o 0,929 g/cm³ a 0,935 g/cm³. El MDPE puede tener un índice de fluidez, o I2, de 0,05 g/10 min a 5 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, el MDPE puede tener un índice de fluidez de 0,05 g/10 min a 2,5 g/10 min, 0,05 g/10 min a 2 g/10 min, 0,05 g/10 min a 1,5 g/10 min. En otras formas de realización, el MDPE tiene un índice de fluidez de 0,05 g/10 min a 1,1 g/10 min. En otras formas de realización, el MDPE tiene un índice de fluidez de 0,1-0,9 g/10 min.

En algunas formas de realización, el MDPE puede tener una distribución de peso molecular (MWD) de 2,0 a 8,0. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, el MDPE puede tener una MWD de 2,0 a 7,5, 2,0 a 7,0, 2,0 a 6,5, 2,0 a 6,0, 2,0 a 5,5, 2,0 a 5,0, 2,0 a 4,5, 2,0 a 4,0, 2,0 a 3,8, 2,0 a 3,6, 2,0 a 3,4, 2,0 a 3,2, o 2,0 a 3,0. En otras formas de realización, el MDPE puede tener una MWD de 2,2 a 4,0, 2,4 a 4,0, 2,6 a 4,0, 2,8 a 4,0, o 3,0 a 4,0. En otras formas de realización, el MDPE puede tener una de 3,0 a 8,0, 3,5 a 8,0, 3,5 a 7,5, 3,5 a 7,0, 4,0 a 7,0, o 4,0 a 6,5.

El MDPE puede prepararse por procesos de polimerización en fase gaseosa, en solución, o en suspensión, o cualquier combinación de los mismos, usando cualquier tipo de reactor o configuración de reactor conocida en la técnica, por ejemplo, reactores en fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de bucle, reactores tipo depósito agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de los mismos. En algunas formas de realización, se usan reactores en fase gaseosa o en suspensión. En algunas formas de realización, el MDPE se prepara en el proceso en solución que opera en un modo de reactor dual en paralelo o en serie. El MDPE también puede prepararse mediante un proceso de polimerización a alta presión por radicales libres. Métodos para preparar MDPE por polimerización a alta presión por radicales libres pueden encontrarse en el documento U.S. 2004/0054097 y pueden llevarse a cabo en un reactor autoclave o tubular así como en cualquier combinación de los mismos. Los catalizadores usados para preparar el MDPE descritos en la presente memoria incluyen catalizadores de Ziegler-Natta, metalocénicos, de geometría impedida, de sitio sencillo, o basados en cromo. Resinas de MDPE adecuadas ejemplo pueden incluir resinas comercializadas por The Dow Chemical Company, tales como, DOWLEX™ 2038,68G o DOWLEX™ 2042G, resinas comercializadas por LyondellBasell Industries (Houston, TX), tales como, PETROTHENE™ L3035, ENABLE™ resinas comercializadas por The ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX), resinas comercializadas por Chevron Phillips Chemical Company LP, tales como, MARFLEX™ TR-130, y resinas comercializadas por Total Petrochemicals & Refining USA Inc., tales como HF 513, HT 514 y HR 515. Otras resinas de MDPE ejemplo se describen en el documento U.S. 2014/0255674.

60 El HDPE también puede ser un homopolímero de etileno o copolímeros de etileno y alfa-olefinas. Alfa-olefinas adecuadas pueden incluir aquellas que contienen de 3 a 20 átomos de carbono (C3-C20). Por ejemplo, la alfa-

olefina puede ser una alfa-olefina C4-C20, una alfa-olefina C4-C12, una alfa-olefina C3-C10, una alfa-olefina C3-C8, un alfa-olefina C4-C8 o una alfa-olefina C6-C8. En algunas formas de realización, el HDPE es un copolímero de etileno/alfa-olefina, donde la alfa-olefina está seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno. En otras formas de realización, el HDPE es un copolímero de etileno/alfa-olefina, donde la alfa-olefina está seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. La cantidad de monómero usado dependerá de la densidad deseada del polímero de HDPE y de los comonómeros específicos seleccionados, teniendo en cuenta las condiciones de proceso, tales como temperatura y presión, y otros factores tales como la presencia o ausencia de telómeros y similares, como sería evidente para un experto medio en la técnica en posesión de la presente descripción.

- 10 El HDPE puede tener una densidad de 0,935 g/cm³ y 0,975 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, el HDPE puede tener una densidad de 0,940 g/cm³ a 0,975 g/cm³, 0,940 g/cm³ a 0,970 g/cm³, o 0,940 g/cm³ a 0,965 g/cm³. En otras formas de realización, el HDPE puede tener una densidad de 0,945 g/cm³ a 0,975 g/cm³, 0,945 g/cm³ a 0,970 g/cm³, o 0,945 g/cm³ a 0,965 g/cm³. En otras formas de realización, el HDPE puede tener una densidad de 0,947 g/cm³ a 0,975 g/cm³, 0,947 g/cm³ a 0,970 g/cm³, 0,947 g/cm³ a 0,965 g/cm³, 0,947 g/cm³ a 0,962 15 g/cm³, o 0,950 g/cm³ a 0,962 g/cm³. El HDPE puede tener un índice de fluidez, o I2, de 0,01 g/10 min a 100 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, el HDPE puede tener un índice de fluidez de 0,01 g/10 min a 5 g/10 min, 0,01 g/10 min a 4 g/10 min, 0,01 g/10 min a 3,5 g/10 min, 0,01 g/10 min a 3 g/10 min, 0,01 g/10 min a 20 2,5 g/10 min, 0,01 g/10 min a 2 g/10 min, 0,01 g/10 min a 1,5 g/10 min, 0,01 g/10 min a 1,25 g/10 min, o 0,01 g/10 min a 1 g/10 min. En otras formas de realización, el HDPE puede tener un índice de fluidez de 0,05 g/10 min a 5 g/10 min, 0,1 g/10 min a 5 g/10 min, 1,0 g/10 min a 10 g/10 min, 1,0 g/10 min a 8 g/10 min, 1,0 g/10 min a 7 g/10 min, o 1,0 g/10 min a 5 g/10 min. En otras formas de realización, el HDPE puede tener un índice de fluidez de 0,3-
- El HDPE puede prepararse por procesos de polimerización en fase gaseosa, en solución, o en suspensión, o 25 cualquier combinación de los mismos, usando cualquier tipo de reactor o configuración de reactor conocida en la técnica, por ejemplo, reactores en fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de bucle, reactores tipo depósito agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de los mismos. En algunas formas de realización, se usan reactores en fase gaseosa o en suspensión. En algunas formas de realización, el HDPE se prepara en el proceso en solución que opera en un modo de reactor dual en paralelo o en serie. Los catalizadores 30 usados para preparar el HDPE descritos en la presente memoria incluyen catalizadores de Ziegler-Natta, metalocénicos, de geometría impedida, de sitio sencillo, o basados en cromo. El HDPE puede ser unimodal, bimodal y multimodal. Resinas de HDPE ejemplo que están disponibles comercialmente incluyen, por ejemplo, resinas ELITE™ 5940G, ELITE™ 5960G, HDPE 35454L, HDPE 82054, HDPE DGDA-2484 NT, DGDA-2485 NT, DGDA-5004 NT, DGDB-2480 NT disponibles de The Dow Chemical Company (Midland, MI), L5885 y resinas M6020 HDPE 35 de Equistar Chemicals, LP, ALATHON™ L5005 de LyondellBasell Industries (Houston, TX), y MARFLEX™ HDPE HHM TR-130 de Chevron Phillips Chemical Company LP. Otras resinas de HDPE ejemplo se describen en el documento U.S. 7,812,094.

Capa de revestimiento - Adhesivos

- En formas de realización de la presente memoria, la capa de revestimiento comprende un adhesivo, y puede incluir cualquier adhesivo adecuado para contener materiales absorbedores de NIR (del inglés Near InfraRed) en el adhesivo, que puede estar revestido sobre una superficie de una o más capas presentes en las películas termoretráctiles basadas en polietileno. Los adhesivos pueden tener una elevada transmitancia de radiación sobre al menos una porción de la región del espectro infrarrojo cercano de 700 nm a 3000 nm, y pueden presentar baja turbidez. En algunas formas de realización, los adhesivos pueden tener más de un 90% de transmitancia de radiación en la región del espectro infrarrojo cercano y valores de turbidez iguales o inferiores a 5%.
 - Ejemplos de adhesivos adecuados pueden incluir adhesivos de poliuretano, adhesivos de acetato de vinilo, adhesivos basados en ácido acrílico, plastómeros y elastómeros de olefinas, caucho (tales como, caucho de estireno/butadieno, caucho de nitrilo/butadieno, caucho termoplástico, caucho natural, caucho de etileno/propileno/dieno), y otros plásticos termoestables (tales como, epoxídicos, silicona termoestable, policarbonatos ("PC"), acrilonitrilo-butadieno-estireno ("ABS"), poliestireno de alta resistencia al impacto ("HIPS"), poliéster, poliacetilo, poliuretanos termoplásticos ("TPU"), nailon, ionómero (por ejemplo, resinas de ionómero "SURLYN™), poli(cloruro de vinilo) ("PVC") y mezclas de dos o más de estos termoplásticos y/o termoestables tales como PC y ABS.
- En algunas formas de realización, el adhesivo podría estar basado en poliuretano, basado en ácido acrílico, epoxi o química de elastómeros de poliolefina y puede suministrarse en disolvente, por ejemplo, agua, o como 100% en sólidos (a menudo denominado un sistema sin disolvente). Ejemplos de poliuretanos adecuados incluyen poliuretanos que contienen como sus componentes estructurales, al menos un componente diol y/o poliol, y/o al menos un componente di- y/o poliisocianato, y/o al menos un componente que incluye al menos un grupo hidrofilizador, y/u opcionalmente mono-, di- y/o triamina-funcional y/o hidroxilamina-funcional, y/u opcionalmente, otros compuestos reactivos con isocianato.

ES 2 715 665 T3

Componentes de diol- y/o poliol adecuados pueden incluir compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos con isocianato. Ejemplos específicos incluyen polioles de poliéter, polioles de poliéter, polioles de polieter polioles de polieter

5

10

15

20

25

30

35

40

50

55

60

Ejemplos de componentes de di- y/o poliisocianato adecuados pueden incluir compuestos orgánicos que tienen al menos dos grupos isocianato libres en cada molécula. Por ejemplo, diisocianatos Y(NCO)2, donde Y representa un radical hidrocarbonado alifático divalente que tiene 4 a 12 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado cicloalifático divalente que tiene 6 a 15 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado aromático divalente que tiene 6 a 15 átomos de carbono o un radical hidrocarbonado aralifático divalente que tiene 7 a 15 átomos de carbono. Ejemplos específicos pueden incluir de diisocianato de tetrametileno, diisocianato de metilpentametileno. diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (también conocido como diisocianato de isoforona o IPDI), 4,4'-diisocianatodiciclohexil-metano, 4,4'-diisocianato-diciclohexilpropano-(2,2), 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,2'- y 2,4'-diisocianato-difenilmetano, diisocianato de tetrametil xilileno, diisocianato de p-xilileno, diisoc Poliisocianatos ejemplo incluyen compuestos que contienen heteroátomos en el radical que une los grupos isocianato y/o tienen una funcionalidad de más de 2 grupos isocianato por molécula. El primero son, por ejemplo, poliisocianatos que se obtienen modificando diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos sencillos y que comprenden al menos dos diisocianatos con una estructura uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, carbodiimida, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona. Como un ejemplo de un poliisocianato no modificado que tiene más de 2 grupos isocianato en cada molécula puede citarse, por ejemplo, 4-isocianatometil-1,8-octano diisocianato (nonano triisocianato).

Ejemplos de componentes adecuados que incluyen al menos un grupo hidrofilizador pueden incluir componentes que contienen grupos sulfonato o carboxilato, tales como compuestos de diamina o compuestos de dihidroxilo que adicionalmente contienen grupos sulfonato y/o carboxilato, tales como las sales de sodio, litio, potasio, terc-amina de ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico, ácido N-(3-aminopropil)-2-aminoetano sulfónico, ácido N-(3-aminopropil)-3-aminopropano sulfónico, ácido N-(2-aminoetil)-3-aminopropano sulfónico, ácidos carboxílicos análogos, ácido dimetilol propiónico o ácido dimetilol butírico. Los ácidos pueden usarse en su forma de sal o como un sulfonato o carboxilato. Otros componentes adecuados que incluyen al menos un grupo hidrofilizador pueden incluir poliéteres mono- o difuncionales, que tienen una acción hidrofilizadora no iónica y están basados en polímeros de óxido de etileno o copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno que están iniciados en alcoholes o aminas, tales como, por ejemplo, CARBOWAX™ metoxipolietilen glicol (MPEG) 750, disponible de The Dow Chemical Company. Estos pueden ser particularmente útiles si se usan dispersiones de poliuretano acuosas o de poliuretano para dispersar el material absorbedor de NIR.

Ejemplos de aminas mono-, di-, trifuncionales y/o hidroxilaminas mono-, di-, trifuncionales adecuadas pueden incluir monoaminas primarias y/o secundarias alifáticas y/o alicíclicas, tales como etilamina, dietilamina, propil y butil aminas isoméricas, monoaminas alifáticas lineales superiores y monoaminas cicloalifáticas tales como ciclohexilamina. Otros ejemplos pueden incluir aminoalcoholes (compuestos que contienen grupos amino e hidroxilo en una molécula), tales como etanolamina, N-metil etanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, 1,3-diamino-2-propanol, N-(2-hidroxietil)-etileno diamina, N,N-bis(2-hidroxietil)-etileno diamina y 2-propanolamina. Otros ejemplos pueden incluir diaminas y triaminas, tales como 1,2-etano diamina, 1-6-hexametileno diamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil ciclohexano (isoforona diamina), piperazina, 1-4-diamino ciclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano y dietileno triamina.

Ejemplos de compuestos reactivos con isocianato adecuados pueden incluir monoalcoholes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos que tienen 2 a 22 átomos de carbono, tales como etanol, alcohol estearílico, 2-etil etanol, ciclohexanol, y agentes de bloqueo tales como, butanona oxima, dimetilpirazol, caprolactama, ésteres malónicos, triazona, dimetil triazol, terc-butil-bencil amina y carboxietil éster de ciclopentanona.

En algunas formas de realización, el adhesivo es un adhesivo de poliuretano de un componente, bien como sólidos al 100% o como una dispersión en agua, tal como los descritos en las patentes de Estados Unidos números 4,687,533, 4,873,307, 4,898,919, 6,133,398, 6,630,050, 6,709,539, y en el documento WO1998/058003. Ejemplos de adhesivos de poliuretano de un componente adecuados pueden incluir, aunque sin estar limitados a los mismos, prepanoles de poliuretano curados con humedad terminados en isocianato o terminados en silano como 100% en sólidos. Otros ejemplos de adhesivos de poliuretano de un componente pueden incluir poliuretano, acrílicos, polietileno, acetato de etilvinilo o acetato de vinilo como una dispersión en, por ejemplo, agua u otro disolvente adecuado. La dispersión de adhesivo de poliuretano de un componente puede comprender, por ejemplo, 25 a 65% en sólidos (por supuesto, pueden usarse otras cantidades de % en sólidos en una dispersión). Estas dispersiones pueden curarse opcionalmente con un agente de reticulación, que son bien conocidos en la técnica. Ejemplos comerciales de adhesivos de poliuretano de un componente pueden incluir ADCOTE™ 89R3 o 331, disponible de The Dow Chemical Company (Midland, MI).

En otras formas de realización, el adhesivo es un adhesivo de poliuretano de dos componentes, donde el primer

componente comprende un prepolímero terminado en isocianato, y el segundo componente comprende una especie reactiva con isocianato con hidrógeno activo (es decir, el átomo de H está unido a un átomo de O, N o S), tal como polioles de poliéter (alifáticos o aromáticos), polioles de poliéter (alifáticos o aromáticos), o mezclas de los mismos. El prepolímero terminado en isocianato puede producirse mediante la reacción de isocianato monomérico o polimérico en exceso (alifático o aromático, o mezclas de los mismos) con poliol de poliéter (alifático o aromático), poliol de poliéster (alifático o aromático) o una mezcla de los mismos. Los componentes pueden seleccionarse para proporcionar las propiedades de uso final deseadas. Detalles de los adhesivos de poliuretano de dos componentes adicionales, incluyendo sus propiedades de uso final deseadas pueden encontrarse en los documentos US 5,603,798, US 8,410,213 y WO/2006/042305. Ejemplos comerciales de adhesivos de poliuretano de dos componentes adecuados pueden incluir, por ejemplo, ADCOTE™ 545-75EA + Catalizador F, 301A + 350A, 811A + Catalizador 811B (o Catalizador F), 545-80 + Catalizador F (o F-854), 1640 + Correaccionante F, o 3307 + CR 820 (o CR 857).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

En algunas formas de realización particulares, el adhesivo es una formulación de poliuretano de dos componentes basada en prepolímero de isocianato terminado en hidroxilo y una especie reactiva terminada en isocianato. Otros adhesivos de poliuretano de dos componentes se describen en los documentos 7,232,859, 7,928,161, 8,598,297 y 8,821,983.

En algunas formas de realización, el adhesivo puede ser un adhesivo epoxídico. Ejemplos de adhesivos epoxídicos adecuados pueden incluir aquellos que comprenden al menos una resina epoxídica y al menos un compuesto de amina. El compuesto de amina puede tener uno o más grupos amino primarios y/o secundarios que pueden elegirse de di- o poliaminas y poliiminas alifáticas o cicloalifáticas. Adhesivos epoxídicos adecuados se describen en los documentos U.S. 4,916,187, 5,629,380, 6,577,971, 6,248,204, 8,618,204 y WO/2006/093949.

En algunas formas de realización, el adhesivo puede ser un polímero acrílico. Tal como se usa en la presente memoria, "polímero acrílico" se refiere a polímeros que tienen más de un 50% de las unidades prepolimerizadas derivadas de monómeros acrílicos. Se conocen generalmente en la técnica resinas acrílicas y emulsiones que contienen resinas acrílicas, y puede hacerse referencia a The Kirk-Othmer, Enciclopedia of Chemical Technology, Volumen 1, John Wiley & Sons, Páginas 314-343, (1991), ISBN 0-471-52669-X (v. 1).

Ejemplos de monómeros adecuados que pueden usarse para formar resinas acrílicas pueden incluir metacrilatos de alquilo que tienen 1-12 átomos de carbono, tales como, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de nonilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de propilo, metacrilato de fenilo y metacrilato de isobornilo; acrilatos de alquilo que tienen 1-12 átomos de carbono en el grupo alquilo, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de isodecilo, acrilato de fenilo y acrilato de isobornilo; estireno; estireno sustituido con alquilo, tal como, α-metil estireno, t-butil estireno, vinil tolueno, ácido acrílico y ácido metacrílico. Ejemplos de polímeros acrílicos adecuados pueden incluir ROBOND™ PS-90, ROBOND™ PS-2000, ROBOND™ PS-7860, ROBOND™ DF-9850, todos los cuales están disponibles de The Dow Chemical Company o ACRONAL™ V-215, disponible de BASF Corporation.

En algunas formas de realización, el adhesivo puede comprender un polímero acrílico suspendido en uno o más vehículos. El adhesivo puede contener 25-90 por ciento de uno o más vehículos basado en el peso total del adhesivo, con el fin de suministrar la resina acrílica mediante un método de revestimiento. Los vehículos pueden incluir aunque no están limitados a agua o disolventes, tales como acetato de etilo, tolueno y metil etil cetona.

En algunas formas de realización, el adhesivo puede comprender un polímero acrílico emulsionado con uno o más tensioactivos adecuados en porcentajes de 0,1-6,0%, basado en el monómero acrílico. Ejemplos de tensioactivos adecuados pueden incluir, aunque sin estar limitados a los mismos, alcoholes etoxilados; tensioactivos aralquil y alquilaril aniónicos sulfonados, sulfatados y fosfatados; alquil succinatos; alquil sulfosuccinatos; y N-alquil sarcosinatos. Tensioactivos representativos son las sales de sodio, potasio, magnesio, amonio y las sales de mono-, di- y trietanolamina de alquil y aralquil sulfatos, así como las sales de alquilaril sulfonatos. Los grupos alquilo de los tensioactivos pueden tener un total de aproximadamente doce a veintiún átomos de carbono, pueden ser no saturados y, en algunas formas de realización, son grupos alquilo grasos. Los sulfatos pueden ser éter sulfatos que contienen de uno a cincuenta unidades de óxido de etileno u óxido de propileno por molécula. En algunas formas de realización, los éter sulfatos contienen dos a tres unidades de óxido de etileno. Otros tensioactivos representativos pueden incluir lauril sulfato de sodio, lauril éter sulfato de sodio, lauril sulfato de amonio, lauril sulfato de trietanolamina, olefina C_{14-16} sulfonato de sodio, paret-25 sulfato de amonio, miristil éter sulfato de sodio, lauril éter sulfato de amonio, dodecilbenceno sulfonato de sodio, dioctil sulfosuccinato de sodio, dodecilbenceno sulfonato de trietanolamina y N-lauroil sarcosinato de sodio.

Otros ejemplos de tensioactivos adecuados pueden incluir los tensioactivos TERGITOL™ de The Dow Chemical Company, Midland, Mich.; SPAN™ 20, un tensioactivo no iónico, de Croda International, Snaith, East Riding of Yorkshire, Reino Unido, para Monolaurato de Sorbitán; ARLATONE™ T, un tensioactivo no iónico, de Croda International, Snaith, East Riding of Yorkshire, Reino Unido, para septaoleato de polioxietileno 40 sorbitol, es decir,

Septaoleato de PEG-40 Sorbitol; TWEEN™ 28, un tensioactivo no iónico, de Croda International, Snaith, East Riding of Yorkshire, Reino Unido, para laurato de polioxietileno 80 sorbitán, es decir, Laurato de PEG-80 Sorbitán; productos comercializados con los nombres comerciales o marcas tales como EMCOL™ y WITCONATE™ por AkzoNobel, Amsterdam, Países Bajos; MARLON™ por Sasol, Hamburgo Alemania; AEROSOL™ por Cytec Industries Inc, Woodland Park, N.J.; HAMPOSYL™ The Dow Chemical Company, Midland, Mich.; y sulfatos de alcoholes etoxilados comercializados con los nombres comerciales STANDAPOL™ por BASF.

En formas de realización de la presente memoria, el adhesivo puede ser un adhesivo de poliolefina. En algunas formas de realización, el adhesivo es un adhesivo de elastómero basado en polipropileno, tal como adhesivos de elastómero basados en polipropileno descritos en el documento U.S. 8,536,268. En algunas formas de realización, el adhesivo es un adhesivo basado en polietileno. En otras formas de realización, el adhesivo es un adhesivo de elastómero basado en polietileno.

En algunas formas de realización particulares, el adhesivo de elastómero basado en polietileno puede comprender una composición de adhesivo que comprende un copolímero de bloque de etileno/a-olefina, un agente de pegajosidad y, opcionalmente, un aceite. Puede encontrarse información adicional en los documentos WO/2013/148041 y WO/2014/172179. Tal como se usa en la presente memoria, "composición" incluye material(es) que comprende(n) la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición. Tal como se usa en la presente memoria, los términos "copolímero de bloque de etileno/ α -olefina," "copolímero de bloque de olefina," o "OBC," se refieren a un copolímero de multibloque de etileno/ α -olefina, e incluye etileno y uno o más comonómeros de α -olefina copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades de monómero polimerizado, que difieren en propiedades químicas y físicas. Los términos "interpolímero" y "copolímero" pueden usarse de forma indistinta, en la presente memoria, para el término copolímero de bloque de etileno/ α -olefina, y términos similares descritos en este párrafo.

Capa de revestimiento - Material Absorbedor de Infrarrojo Cercano (NIR)

5

10

15

20

25 El material absorbedor de infrarrojo cercano incluye materiales orgánicos o inorgánicos que absorben radiación a longitudes de onda de 700 nm a 3000 nm. El material absorbedor de infrarrojo cercano puede tener al menos un 3% de absorción (97% de transmitancia) de 700 nm a 3000 nm. En algunas formas de realización, el material absorbedor de infrarrojo cercano puede tener al menos 5% (95% de transmitancia), al menos 10% (90% de transmitancia), al menos 15% (85% de transmitancia), al menos 20% (80% de transmitancia), al menos 25% de 30 absorción (75% de transmitancia), al menos 50% de absorción (50% de transmitancia), al menos 60% de absorción (40% de transmitancia), o al menos 75% de absorción (25% de transmitancia), de 700 nm a 3000 nm. El material absorbedor de infrarrojo cercano puede absorber de forma selectiva radiación en la región de longitudes de onda de 700 nm a 3000 nm. Las longitudes de onda de infrarrojo cercano que se consideran en la presente memoria abarcan de forma general cualquiera de las longitudes de onda de 700 nm a 3000 nm. En diversas formas de realización, el 35 material absorbedor de infrarrojo cercano puede absorber radiación a longitudes de onda en un intervalo limitado por una longitud de onda mínima de, por ejemplo, 700 nm, 750 nm, 800 nm, 850 nm, 900 nm, 950 nm, 1000 nm, 1050 nm, 1100 nm, o 1150 nm, y una longitud de onda máxima de, por ejemplo, 1000 nm, 1050 nm, 1100 nm, 1150 nm, 1200 nm, 1250 nm, 1300 nm, 1350 nm, 1400 nm, 1450 nm, 1500 nm, 1550 nm, 1600 nm, 1700 nm, 1800 nm, 2000 nm, 2500 nm y 3000 nm. Los intervalos de absorción del material absorbedor de infrarrojo cercano pueden estar 40 determinados por cualquier combinación de los valores mínimo y máximo anteriores de la presente memoria. Los intervalos de absorción ejemplo anteriores pueden alcanzarse bien mediante el uso de un único material absorbedor de infrarrojo cercano, o como alternativa, mediante el uso de más de un material absorbedor de infrarrojo cercano (por ejemplo, dos, tres, o cuatro materiales absorbedores de infrarrojo cercano).

Ejemplos de materiales absorbedores de infrarrojo cercano adecuados incluyen, aunque sin estar limitados a los mismos, colorantes de polimetina, por ejemplo, colorantes de cianina; colorantes de ftalocianina; colorantes de naftalocianina; complejos metálicos, por ejemplo, colorantes de ditioleno o níquel ditioleno; colorantes de pirilio; colorantes de tiopirilio; colorantes de aminio, por ejemplo, colorantes de tris-aminio o colorantes de tetrakis-aminio; colorantes azoicos; colorantes de rileno; colorantes de quinona y antraquinona; colorantes de indoanilina; colorantes de esquarilio; hexaboruro de lantano; o pigmentos de hidróxido de dicobre fosfato. En algunas formas de realización, el material absorbedor de infrarrojo cercano comprende colorantes de cianina. Materiales absorbedores de infrarrojo cercano adecuados también están disponibles comercialmente de Crysta-Lyn Chemical Company, Epolin Inc. (por ejemplo, EPOLIGHT™ 1125, 2057, y 5547), Colorflex GmbH & Co. KG, Budenheim, HW Sands, CASorganic, LLC, Adam, Gates & Co., LLC, American Dye Source, y QCR Solutions Corp. En formas de realización de la presente memoria, los materiales absorbedores de infrarrojo cercano pueden contener uno o más de los colorantes y/o pigmentos antes citados.

En algunas formas de realización, colorantes de cianina ejemplo pueden tener la fórmula siguiente:

$$R_{2}$$
 R_{1}
 R_{6}
 R_{7}
 R_{1}
 R_{6}
 R_{4}

donde R2, R3, R5, y R7, pueden comprender independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo aromático que tiene un anillo, un átomo de hidrógeno, un grupo alcoxi, un grupo alcoxi carbonilo, un grupo sulfonil alquilo, un grupo ciano, o un anillo de cinco a siete miembros que comprende uno o más enlaces y es aromático o no aromático, por ejemplo, fenilo, ciclopentilo o ciclohexilo. R2 y R5 pueden tomarse juntos formando un anillo, así como, R3 y R7. R1 y R4 pueden comprender independientemente un grupo monovalente que tiene un átomo de carbono y puede ser un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo alcoxi carbonilo, un grupo sulfonil alquilo o un grupo ciano. R6 puede comprender un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado que contiene 1-7 átomos de carbono (por ejemplo, metilo, etilo, vinilo, n-propilo, alilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, t-butilo, n-pentilo, isopentilo, n-hexilo, fenilo, bencilo, tolilo), -S-Ph, -S-O₂-Ph, -O-Ph, -N(Ph)₂ y -N(CH₃)₂, donde Ph indica un grupo fenilo (o fenileno), y donde el grupo fenilo puede comprender uno o más sustituyentes. n puede ser un número de 1 a 20.

En otras formas de realización, los colorantes de cianina ejemplo pueden tener la fórmula siguiente:

$$H_3C$$
 CH_3 H_3C CH_3 CH_3

15 donde A puede comprender:

$$-CH = CH \longrightarrow CH = CON \longrightarrow CON \longrightarrow$$

0

5

10

N es un número de 1 a 3, D es uno de un grupo alquilo, grupo difenil amino, un átomo de halógeno, y átomo de hidrógeno, R1 y R2 son, independientemente, un grupo monovalente que tiene un átomo de carbono y puede ser un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alcoxi, un grupo alcoxi carbonilo, un grupo sulfonil alquilo, un grupo ciano y Zes un anión monovalente y puede ser I-, Br-, Cl-, F-, ClO₄-, o BF₄-, PF₆-, SbF₆-, AsF₆-, CH₃SO₄-, NO₃-, CF₃COO- o CH₃-C₆H₄-SO₃-.

En otras formas de realización, los colorantes de cianina ejemplo pueden tener la fórmula siguiente:

donde X e Y son iguales o distintos y pueden ser heteroátomos, por ejemplo, oxígeno y azufre, o alternativamente, uno o ambos de X e Y pueden ser isopropilideno; R1 y R2 son iguales o distintos y pueden ser un alguilo inferior de 1 a 6 átomos de carbono, o 1 a 5 átomos de carbono, o 1 a 4 átomos de carbono, o 1 a 3 átomos de carbono, o 1 a 2 átomos de carbono, donde el alquilo puede ser de cadena lineal o ramificada; el sustituyente alquilo puede terminar en un grupo funcional tal como, por ejemplo, sulfonato, sulfóxido, sulfato, sulfito, fosfato y fosfito; R3 y R4 son iguales o distintos (ya estén en el mismo anillo o en anillos diferentes) y pueden ser un alquilo inferior de 1 a 6 átomos de carbono, o 1 a 5 átomos de carbono, o 1 a 4 átomos de carbono, o 1 a 3 átomos de carbono, o 1 a 2 átomos de carbono, donde el alquilo puede ser de cadena lineal o ramificada; el sustituyente alquilo puede terminar en un grupo funcional tal como, por ejemplo, sulfonato, sulfóxido, sulfato, sulfito, fosfato y fosfito; ejemplos específicos de tales grupos alquilo sustituido incluyen alquil sulfonatos, donde el grupo alquilo varía de 2 a 4 átomos de carbono en longitud; R3 y R4 pueden tomarse juntos formando un anillo, que puede ser un anillo de cinco a siete miembros que es aromático o no aromático y que puede ser parte de un sistema de anillo condensado polinuclear tal como, por ejemplo, naftilo, antrilo y fenantrilo; R5 y R6 son iguales o distintos y pueden ser un alquilo inferior de 1 a 6 átomos de carbono, o 1 a 5 átomos de carbono, o 1 a 4 átomos de carbono, o 1 a 3 átomos de carbono, o 1 a 2 átomos de carbono, donde el alquilo puede ser de cadena lineal o ramificada; el sustituyente alquilo puede terminar en un grupo funcional tal como, por ejemplo, sulfonato, sulfóxido, sulfato, sulfito, fosfato y fosfito; R5 y R6 pueden tomarse juntos formando un anillo, que puede ser un anillo de cinco a siete miembros que comprende uno o más dobles enlaces y es aromático o no aromático, por ejemplo; y R7 puede ser un halógeno (por ejemplo, cloro, bromo, vodo), un alquilo inferior de 1 a 6 átomos de carbono, o 1 a 5 átomos de carbono, o 1 a 4 átomos de carbono, o 1 a 3 átomos de carbono, o 1 a 2 átomos de carbono, donde el alquilo puede ser de cadena lineal o ramificada; el sustituyente alquilo puede terminar en un grupo funcional tal como, por ejemplo, sulfonato, sulfóxido, sulfato, sulfito, fosfato y fosfito, o puede terminar en un anillo de cinco a siete miembros tal como, por ejemplo, fenilo, ciclopentilo, y ciclohexilo, donde el anillo puede comprender uno o más sustituyentes.

En formas de realización adicionales, los colorantes de cianina ejemplo pueden tener la fórmula siguiente:

$$R5$$
 $R1$
 $R2$
 $R3$
 $R1$
 $R2$

25

30

35

5

10

15

20

donde Y1 y Y2 están seleccionados independientemente de heteroátomos N, O, o S, o un grupo CR₂, donde R es independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado de 1 a 4 átomos de carbono (por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n- butilo, isobutilo, t-butilo, vinilo, y similares); R1, R2, R5 y R6 están seleccionados independientemente de: (i) un átomo de hidrógeno, o (ii) átomo de haluro, o (iii) grupo cianuro, o (iv) grupo hidroxi, (v) un grupo hidrocarbonado que contiene al menos uno, dos, tres, cuatro, cinco o seis átomos de carbono, o (vi) un anillo aromático o no aromático y, en algunas formas de realización, R1 y R2 pueden tomarse juntos formando un anillo y/o R5 y R6 pueden tomarse juntos formando un anillo; R3 y R4 están seleccionados independientemente de un grupo hidrocarbonado que contiene hasta 12 átomos de carbono, y pueden incluir, por ejemplo, grupos hidrocarbonados saturados (incluyendo grupos alquilo de cadena lineal o ramificada); y Z está seleccionado de un átomo de hidrógeno, un haluro, un grupo hidrocarbonado que contiene 1-7 átomos de carbono (por ejemplo, metilo, etilo, vinilo, n-propilo, alilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec -butilo, t-butilo, n-pentilo, isopentilo, n-hexilo, fenilo, bencilo, tolilo), -S-Ph, -S-Ph-CH₃, -S-Ph-NH₂, -S-O₂-Ph,-O-Ph, -O-PhCH₃, -O-PhNH₂, -N(Ph)₂ y -N(CH₃)₂, donde Ph indica un grupo fenilo (o fenileno); A⁻ puede ser l⁻, Br, Cl⁻, F⁻, ClO₄⁻, o BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, CH₃SO₄⁻, NO₃⁻, CF₃COO⁻ o CH₃-C₆H₄-SO₃⁻.

En algunas formas de realización, los materiales absorbedores de NIR pueden incluir compuestos de ftalocianina, que pueden ser un compuesto representado por la siguiente:

donde A1 a A16 pueden estar seleccionados independientemente de: un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo hidroxisulfonilo, un grupo aminosulfonilo, o un sustituyente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono puede contener uno de los siguientes: un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, un átomo de oxígeno y un átomo de halógeno. Dos sustituyentes adyacentes pueden estar unidos entre sí a través de un grupo de conjugación. Cada uno de los al menos cuatro de A1 a A16 es al menos uno de un sustituyente a través de un átomo de azufre y un sustituyente a través de un átomo de nitrógeno. M1 puede estar seleccionado de dos átomos de hidrógeno, un átomo metálico divalente, un átomo metálico trivalente o cuadrivalente sustituido, y un oximetal.

5

10

En algunas formas de realización, los materiales absorbedores de NIR pueden incluir compuestos de naftalocianina, que pueden ser un compuesto representado por la fórmula siguiente:

donde B1 a B24 pueden estar seleccionados independientemente de: un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo hidroxisulfonilo, un grupo aminosulfonilo, o un sustituyente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. El sustituyente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono puede contener un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, un átomo de oxígeno y un átomo de halógeno. Dos sustituyentes adyacentes pueden estar unidos entre sí a través de un grupo de conjugación. Cada uno de los al menos cuatro de B1 a B24 es al menos uno de un sustituyente a través de un átomo de oxígeno, un sustituyente a través de un átomo de azufre y un sustituyente a través de un átomo de nitrógeno. M2 es uno de los siguientes, es decir, dos átomos de hidrógeno, un átomo metálico divalente, un átomo metálico trivalente o cuadrivalente sustituido, y un oximetal.

10 En algunas formas de realización, el material absorbedor de NIR puede comprender un complejo de metal de transición (níquel) ditioleno que tiene la fórmula:

$$R^1$$
 S Ni S R^3 R^4

donde cada uno de R1, R2, R3 y R4 representa independientemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tal como -CH3, -C2H5, -CH(CH3)2, -CH2-CH2-O-CH3,

$$-$$

15

5

n-C4 H9, i-C4 H9, o t-C5 H11;

un grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tal como:

20 un grupo heterocíclico sustituido o no sustituido, tal como:

o R1 y R2 pueden combinarse junto con los átomos de carbono a los que están unidos formando un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 o 6 miembros, tal como:

o R3 y R4 pueden combinarse junto con los átomos de carbono a los que están unidos formando un anillo de 5 o 6 miembros, tal como los listados antes para R1 y R2. Otros complejos de ditioleno y su preparación se describen en G. N. Schranzer and V. P. Mayweg, J. Am. Chem Soc., 84, 3221 (1962) y en la patente de Estados Unidos número 4,753,923.

En algunas formas de realización, el material absorbedor de NIR puede comprender un compuesto de diiminio que tiene una de las siguientes fórmulas:

$$\begin{bmatrix}
R1 & R3 \\
R2 & N
\end{bmatrix}^{2+} \cdot 2X^{-}$$

$$\begin{bmatrix}
R1 & R3 \\
N & N
\end{bmatrix}^{2+} \cdot Y^{2-}$$

$$R2 & R4 & N$$

10

15

20

25

donde R1 - R4 pueden comprender independientemente al menos uno de un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo que tiene anillo aromático, un átomo de hidrógeno y un átomo de halógeno; X^- es un anión monovalente, e Y^{2-} es un anión divalente. El anión monovalente puede ser un ion halógeno, tal como, I^- , CI^- , Br^- o F^- ; un ácido inorgánico tal como NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , CIO_4^- o SbF_6^- ; un ácido carboxílico orgánico tal como CH_3COO^- , CF_3COO^- , o ión ácido benzoico; un ácido sulfónico orgánico tal como $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$, ión ácido bencenosulfónico o ion ácido naftalenosulfónico. El anión divalente puede ser un ión ácido disulfónico aromático que tiene dos grupos ácido sulfónico. Ejemplos específicos pueden incluir un ión de derivados de ácido naftalenodisulfónico tal como ácido naftaleno-1,5-disulfónico, ácido R, ácido G, ácido H, ácido benzoilo H (un grupo benzoilo que está unido a un grupo amino de ácido H), ácido p-clorobenzoilo H, ácido p-toluenosulfonilo H, ácido cloro H (un grupo amino de ácido H que está reemplazado con un átomo de cloro), ácido cloroacetilo H, ácido metanilo γ , ácido 6-sulfonaftil- γ , ácido γ , ácido p-toluenosulfonilo R, ácido naftaleno-1,6-disulfónico o ácido 1-naftol-4,8-disulfónico; ácido carbonilo J, ácido 4,4-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico, ácido di-J, ácido naftaleno-1,a-disulfónico, ácido 6-sulfonico, ácido antraquinona-1,8-disulfónico, ácido 1,6-diaminoantraquinona-2,7-disulfónico, ácido 2-(4-sulfofenil)-6-aminobenzotriazol-5-sulfónico, ácido 6-(3-metil-5-pirazolonil)-naftaleno-1,3-disulfónico, ácido 1-naftol-6-(4-amino-3-sulfo)anilino-3-sulfónico γ

En otras formas de realización, el material absorbedor de NIR puede comprender un compuesto de diiminio que tiene la fórmula siguiente:

donde R es un grupo alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, y X es un anión monovalente como se ha descrito antes.

El material absorbedor de infrarrojo cercano de la presente invención comprende un colorante de cianina, donde el colorante de cianina tiene la fórmula siguiente:

Algunos ejemplos de colorantes pueden incluir:

(I)

$$\begin{array}{c|c} NHCOCH_3 \\ O_2N \\ \hline \\ OCH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \end{array}$$

(XI)

SO3HN(CH3)3

$$(XIII)$$

$$(XIII)$$

$$(XIV)$$

$$(X$$

(XVIII)

(XXII)

$$SO_3N_3$$
 SO_3
 SO_3

(XXII)

(XXIII)

(XXIV)

$$\begin{array}{c}
C_{A}H_{B} & F_{A} & C_{A}H_{B} \\
F_{A} & F_{A}
\end{array}$$
(XXIV)

$$\begin{array}{c}
C_{A}H_{B} & F_{A} & C_{A}H_{B}
\end{array}$$
(XXVI)

$$\begin{array}{c}
C_{A}H_{B} & F_{A} & C_{A}H_{B}
\end{array}$$
(XXVI)

$$\begin{array}{c}
C_{A}H_{B} & F_{A} & F_{A}
\end{array}$$
(XXVII)

$$\begin{array}{c}
R_{1} & F_{3} & F_{4}
\end{array}$$
(XXVIII)

donde R1, R2, R3 y R4 pueden comprender independientemente al menos uno de un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo que tiene un anillo aromático, un átomo de hidrógeno y un átomo de halógeno.

5

Los materiales absorbedores de NIR descritos en la presente memoria pueden prepararse por cualquiera de los procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo, los descritos en N. Narayan et al, J. Org. Chem., 1995, 60, 2391-2395. En algunas formas de realización, los materiales absorbedores de NIR están dispersados o disueltos en el adhesivo. En otras formas de realización, los absorbedores de NIR están dispersados en el componente de un sistema adhesivo de dos componentes.

En formas de realización de la presente memoria, la capa de revestimiento puede comprender de 0,01% en peso a 30% en peso del material absorbedor de infrarrojo cercano. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la capa de revestimiento puede comprender una cantidad del material absorbedor de infrarrojo cercano de 0,01% en peso a 27,5% en peso, de 0,01% en peso a 25% en peso, 0,01% en peso a 22,5% en peso, 0,01% en peso a 20% en peso, 0,01% en peso a 17,5% en peso, 0,01% en peso a 15% en peso, 0,01% en peso a 12,5% en peso, 0,01% en peso a 10% en peso, 0,01% en peso a 7,5% en peso, 0,01% en peso a 5% en peso, 0,01% en peso a 4% en peso, 0,01% en peso a 2,5% e

Aplicación del revestimiento

La capa de revestimiento descrita en la presente memoria puede aplicarse por métodos conocidos en la técnica y pueden incluir, por ejemplo, por revestimiento por extrusión, o técnicas de revestimiento acuoso convencionales, tales como revestimiento en cortina, huecograbado, con brocha, barra con alambre enrollado, rasqueta sobre cilindro, inmersión y/o flexográfico. Otros ejemplos para aplicar capas de revestimiento a una película pueden incluir, por ejemplo, revestimiento por pulverización, impresión, tal como impresión flexográfica, impresión con chorro de tinta, impresión por huecograbado, impresión por serigrafiado y/o impresión offset. En algunas formas de realización, la capa de revestimiento se forma mediante revestimiento por extrusión. En otras formas de realización, la capa de revestimiento se forma mediante impresión flexográfica.

La capa de revestimiento puede formarse para que tenga un grosor de revestimiento en el intervalo de 0,1 a 100 µm (micrómetros). Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 100 µm (micrómetros) están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la capa de revestimiento puede tener un grosor de revestimiento desde un límite inferior de 1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, o 90 µm (micrómetros) hasta un límite superior de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, o 100 µm (micrómetros). En otras formas de realización, la capa de revestimiento puede tener un grosor de revestimiento en el intervalo de 0,1 a 15, 0,1 a 10 µm (micrómetros), o 0,1 a 5 µm (micrómetros).

25 Aditivos

20

30

45

50

55

Las películas basadas en polietileno pueden comprender además componentes adicionales tales como uno o más otros polímeros y/o uno o más aditivos. Tales aditivos incluyen, aunque sin estar limitados a los mismos, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, auxiliares de procesado, estabilizadores UV, agentes antibloqueo, agentes deslizantes, agentes de pegajosidad, retardadores de la llama, agentes antimicrobianos, agentes reductores del olor, agentes antifúngicos y combinaciones de los mismos. Las películas basadas en polietileno pueden contener de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basado en el peso total de la película basada en polietileno.

Películas

Las películas retráctiles descritas en la presente memoria pueden ser películas monocapa o películas multicapa. En algunas formas de realización, se describe una película monocapa. En otras formas de realización, se describe una película multicapa. La película monocapa o multicapa puede prepararse proporcionando una película basada en polietileno como se ha descrito antes en la presente memoria, y formando una capa de revestimiento sobre una superficie superior de la película basada en polietileno para producir una película monocapa o una película multicapa.

En algunas formas de realización, las películas retráctiles comprenden una película basada en polietileno que tiene una superficie superior, una superficie inferior, y que comprende una o más capas, donde al menos una capa de la película basada en polietileno comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,935 g/cm³ e índice de fluidez, I2, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min, un polietileno de baja densidad lineal que tiene una densidad de 0,900 g/cm³ a 0,965 g/cm³ e índice de fluidez, I2, de 0,05 g/10 min a 15 g/10 min, o combinaciones de los mismos, y opcionalmente, un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos, y una capa de revestimiento dispuesta sobre la superficie superior de la película basada en polietileno, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano.

En algunas formas de realización, las películas retráctiles multicapa comprenden una película basada en polietileno que tiene una superficie superior y una superficie inferior, donde la película basada en polietileno comprende una capa central dispuesta entre una primera capa exterior y una segunda capa exterior, donde la capa central comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,935 g/cm³ e índice de fluidez, l2, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min, y opcionalmente, un polietileno de baja densidad lineal, un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos, y una capa de revestimiento dispuesta sobre la superficie superior de la película basada en polietileno, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano.

En algunas formas de realización, las películas retráctiles multicapa comprenden una película basada en polietileno, donde la película basada en polietileno comprende una capa central dispuesta entre una primera capa exterior y una

segunda capa exterior, donde la capa central comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,935 g/cm³ e índice de fluidez, I2, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min, y opcionalmente, un polietileno de baja densidad lineal, un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos, y una capa de revestimiento dispuesta entre la primera capa exterior y la segunda capa exterior, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano. Otros ejemplos de estructuras de película monocapa o multicapa adecuadas y mezclas de polietileno encontradas en estructuras de película monocapa o multicapa pueden encontrarse los documentos U.S. 7,939,148 o U.S. 8,637,607.

En algunas formas de realización de la presente memoria, la película basada en polietileno presente en las películas retráctiles monocapa o multicapa también puede tener una o más capas que comprenden de 0,01% en peso a 30% en peso del material absorbedor de infrarrojo cercano. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la película basada en polietileno puede comprender una cantidad del material absorbedor de infrarrojo cercano de 0,01% en peso a 27,5% en peso, de 0,01% en peso a 25% en peso, 0,01% en peso a 22,5% en peso, 0,01% en peso a 20% en peso, 0,01% en peso a 17,5% en peso, 0,01% en peso a 15% en peso, 0,01% en peso a 12,5% en peso, 0,01% en peso a 4% en peso, o 0,01% en peso a 2,5% en peso. El material absorbedor de infrarrojo cercano presente en la película absorbe radiación a longitudes de onda de 700 nm a 3000 nm como se ha descrito antes. Materiales absorbedores de infrarrojo cercano también se han descrito previamente en la presente memoria. En algunas formas de realización, el material absorbedor de NIR comprende colorantes basados en cianina.

10

15

40

45

50

55

60

20 En formas de realización de la presente memoria, las películas retráctiles multicapa descritas en la presente memoria pueden comprender además una o más capas intermedias dispuestas entre una capa central y al menos una capa exterior. En algunas formas de realización, las películas retráctiles multicapa pueden comprender una o más capas intermedias dispuestas entre una capa central y una primera capa exterior. En otras formas de realización, las películas retráctiles multicapa pueden comprender una o más capas intermedias dispuestas entre 25 una capa central y una segunda capa exterior. En otras formas de realización, las películas retráctiles multicapa pueden comprender una o más capas intermedias dispuestas entre una capa central y una primera capa exterior, y entre una capa central y una segunda capa exterior. La una o más capas intermedias pueden comprender polímeros basados en etileno, tales como LDPE, LLDPE, MDPE, HDPE, o mezclas de los mismos. Resinas de LDPE, LLDPE, MDPE, HDPE adecuadas se describen antes en la presente memoria. En algunas formas de realización, la una o 30 más capas intermedias pueden comprender también material absorbedor de infrarrojo cercano. La una o más capas intermedias pueden comprender capas de refuerzo, capas retráctiles adicionales, o capas adicionales que no sean capas retráctiles ni capas de refuerzo. Tales capas adicionales pueden, por ejemplo, impartir diferente funcionalidad tal como capas de barrera, o capas de unión, como es conocido de forma general en la técnica.

La primera y segunda capas exteriores pueden ser iguales o distintas, y pueden tener una estructura de película ABA, donde las capas de piel A pueden ser de grosor igual o distinto, pero son simétricas en la composición, o una estructura de película ABC, donde la A y C pueden tener grosores iguales o distintos, pero las capas de piel son asimétricas en composición.

La relación de grosor de la al menos una capa exterior respecto a la capa central puede ser cualquier relación adecuada para mantener la propiedades ópticas y mecánicas de una película retráctil. En algunas formas de realización, la relación de grosor de la al menos una capa exterior respecto a la capa central puede ser 1:5 a 1:1, 1:4 a 1:1, 1:3 a 1:1, 1:2 a 1:1 o 1:1,5 a 1:1. La relación de grosor de la al menos una capa exterior respecto a la capa central también puede estar reflejada en porcentajes. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la capa central comprende de aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 95% en peso del grosor de película total. En otras formas de realización, la capa central comprende de aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 90% en peso del grosor de película total. En formas de realización adicionales, la capa central comprende de aproximadamente 65% en peso a aproximadamente 85% en peso del grosor de película total.

En formas de realización adicionales, cuando la película multicapa comprende una capa central dispuesta entre la primera y segunda capas exteriores, la relación de grosor de la primera y segunda capas exteriores respecto a la capa central puede ser cualquier relación adecuada para mantener las propiedades ópticas y mecánicas de una película retráctil. En algunas formas de realización, la relación de grosor de la primera y segunda capas exteriores respecto a la capa central puede ser 1:10 a 1:1, 1:5 a 1:1, 1:4 a 1:1, 1:2 a 1:1 o 1:1,5 a 1:1. La relación de grosor de la primera y segunda capas exteriores respecto a la capa central también puede estar reflejada en porcentajes. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la capa central comprende de aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 95% en peso del grosor de película total. En otras formas de realización, la capa central comprende de aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 90% en peso del grosor de película total. En formas de realización adicionales, la capa central comprende de aproximadamente 65% en peso a aproximadamente 85% en peso del grosor de película total. La primera y segunda capas exteriores pueden tener un grosor igual o, alternativamente, pueden tener un grosor diferente. Las películas monocapa o multicapa descritas en la presente memoria pueden tener un grosor de película total de 100 µm (micrómetros) o menos. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, las películas monocapa o multicapa descritas en la presente memoria pueden tener un grosor de película total de 75 μm (micrómetros) o menos, 50 μm (micrómetros) o menos, 45 μm (micrómetros) o menos, 40 µm (micrómetros) o menos, o 35 µm (micrómetros) o menos. Aunque no hay un grosor mínimo contemplado para las películas monocapa o multicapa de la presente invención, consideraciones prácticas de los actuales equipos de fabricación sugieren que el grosor mínimo será al menos 8 µm (micrómetros).

En algunas formas de realización, la capa central puede comprender de 5 a 100% en peso del polietileno de baja densidad. Todos los valores individuales y subintervalos, que se describen antes para LDPE, están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, la capa central puede comprender de 5 a 95% en peso, de 15 a 95% en peso, de 25 a 95% en peso, de 35 a 95% en peso, de 45 a 95% en peso, de 55 a 95% en peso, de 65 a 95% en peso, de 65 a 95% en peso, de 75 a 95% en peso, o de 80 a 95% en peso, del polietileno de baja densidad. En otros ejemplos, la capa central puede comprender de 5 a 45% en peso, de 5 a 40% en peso, de 5 a 35% en peso, de 5 a 30% en peso, de 5 a 25% en peso, o de 5 a 20% en peso, del polietileno de baja densidad.

5

10

15

30

45

50

55

En otras formas de realización, la capa central comprende de 5 a 100% en peso del polietileno de baja densidad lineal que tiene una densidad de 0,900 g/cm³ a 0,965 g/cm³ e índice de fluidez, I2, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos, que se describen antes para LLDPE, están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, la capa central puede comprender de 5 a 95% en peso, de 15 a 95% en peso, de 25 a 95% en peso, de 35 a 95% en peso, de 45 a 95% en peso, de 55 a 95% en peso, de 65 a 95% en peso, de 75 a 95% en peso, o de 80 a 95% en peso, del polietileno de baja densidad lineal. En otros ejemplos, la capa central puede comprender de 5 a 45% en peso, de 5 a 40% en peso, de 5 a 35% en peso, de 5 a 30% en peso, de 5 a 25% en peso, o de 5 a 20% en peso, del polietileno de baja densidad lineal.

En formas de realización adicionales, la capa central comprende 5 a 100% en peso del polietileno de baja densidad y de 5 a 100% en peso del polietileno de baja densidad lineal que tiene una densidad de 0,900 g/cm³ a 0,965 g/cm³ e índice de fluidez, l2, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, la capa central puede comprender 5 a 50% en peso, 5 a 45% en peso, 10 a 45% en peso, 15 a 45% en peso, 20 a 45% en peso, o 25 a 45% en peso del polietileno de baja densidad, y de 50 a 95% en peso, 55 a 95% en peso, 55 a 90% en peso, 55 a 85% en peso, 55 a 80% en peso, o 55 a 75% en peso del polietileno de baja densidad lineal. En otros ejemplos, la capa central puede comprender 50 a 95% en peso, 55 a 95% en peso, 60 a 95% en peso, 65 a 95% en peso, 70 a 95% en peso, o 70 a 90% en peso del polietileno de baja densidad y de 5 a 50% en peso, 5 a 45% en peso, 5 a 40% en peso, 5 a 35% en peso, 5 a 30% en peso, o 10 a 30% en peso del polietileno de baja densidad lineal.

En formas de realización de la presente memoria, la al menos una capa exterior de la película retráctil o la primera y segunda capas exteriores de la película retráctil multicapa pueden comprender independientemente LDPE, LLDPE, MDPE, HDPE, o combinaciones de los mismos. LDPE, LLDPE, MDPE, HDPE adecuados, o combinaciones de los mismos se describen antes en la presente memoria. En algunas formas de realización, la al menos una capa exterior comprende LLDPE. En otras formas de realización, la al menos una capa exterior comprende LDPE y LLDPE. En formas de realización adicionales, la al menos una capa exterior comprende de 50 a 100%, en peso, de un LLDPE.

Las películas monocapa y/o las películas multicapa descritas en la presente memoria pueden estar orientadas. En algunas formas de realización, las películas monocapa y/o las películas multicapa pueden estar orientadas uniaxialmente. El estiramiento uniaxial puede llevarse a cabo usando un tensor convencional o en un orientador de longitud, tal como orientación de longitud entre cilindros que giran a diferentes velocidades. Una descripción general de técnicas de procesado de películas puede encontrarse en "Film Processing," Capítulos. 1, 2, 3, 6 & 7, publicado por Toshitaka Kanai and Gregory Campbell, 2013. Véase también el documento WO 2002/096622, que describe el estiramiento en un tensor de trayecto parabólico.

En otras formas de realización, las películas monocapa y/o las películas multicapa pueden estar orientadas biaxialmente. En algunas formas de realización, las películas monocapa y/o las películas multicapa pueden estar biaxialmente orientadas por debajo de su punto de fusión más alto. El punto de fusión más alto de las películas puede determinarse usando un máximo de fusión con la temperatura más alta determinada por DSC. Las películas pueden estar orientadas biaxialmente usando métodos, tales como bastidor tensor, doble burbuja, burbuja atrapada, orientación de cinta o combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, las películas pueden estar biaxialmente orientadas usando un proceso de doble burbuja o con un bastidor tensor. Las películas descritas en la presente memoria se cree que son generalmente aplicables a operaciones donde las etapas de fabricación y orientación están separadas así como a operaciones donde la fabricación y operación se producen simultáneamente o secuencialmente como parte de la propia operación (por ejemplo, una técnica de doble burbuja o bastidor tensor).

Las películas monocapa y/o las películas multicapa descritas en la presente memoria pueden estar reticuladas. En algunas formas de realización, puede usarse para reticular un haz de electrones. En otra forma de realización, las películas pueden formarse con un agente de reticulación, tal como agentes pro-rad, incluyendo cianurato de trialilo como se describe por Warren en la patente de Estados Unidos número 4,957,790, y/o con inhibidores de reticulación antioxidantes, tales como hidroxitolueno butilado como se describe por Evert et al. en la patente de Estados Unidos número 5,055,328.

Las películas monocapa y/o una o más capas de las películas multicapa pueden comprender componentes adicionales tales como, uno o más otros polímeros y/o uno o más aditivos. Aditivos poliméricos ejemplo se han

ES 2 715 665 T3

descrito en Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición (2001),

Tales aditivos incluyen, aunque sin estar limitados a los mismos, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, auxiliares de procesado, estabilizadores UV, agentes antibloqueo, agentes deslizantes, agentes de pegajosidad, retardadores de la llama, agentes antimicrobianos, agentes reductores del olor, agentes antifúngicos y combinaciones de los mismos. La cantidad total de los aditivos presentes en las películas monocapa y/o películas multicapa puede variar de aproximadamente 0,1% en peso combinado a aproximadamente 10% en peso combinado, en peso de una capa.

Las películas monocapa y/o las películas multicapa descritas en la presente memoria pueden fabricarse por coextrusión de un tubo primario, y orientando el tubo primario para formar una película. En algunas formas de realización, el proceso comprende coextrudir un tubo primario multicapa, y orientar el tubo primario multicapa para formar una película multicapa. En otras formas de realización, el proceso comprende extrudir un tubo primario monocapa y orientar el tubo primario monocapa para formar una película monocapa. La producción de una película retráctil monocapa se describe en la publicación de patente de Estados Unidos número 2011/0003940. Procesos de fabricación de película también se describen en la patente de Estados Unidos número 3,456,044 (Pahlke), patente de Estados Unidos número 4,820,557 y 4,837,084 (ambas de Warren), patente de Estados Unidos número 4,927,708 (Herran et al.), patente de Estados Unidos número 4,952,451 (Mueller) y patentes de Estados Unidos números 4,963,419, y 5,059,481 (ambas de Lustig et al.).

En algunas formas de realización, un método de preparación de una película retráctiles comprende proporcionar una película basada en polietileno que tiene una superficie superior, una superficie inferior, y que comprende una o más capas, donde al menos una capa de la película basada en polietileno comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,935 g/cm³ e índice de fluidez, I2, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min, un polietileno de baja densidad lineal que tiene una densidad de 0,900 g/cm³ a 0,965 g/cm³ e índice de fluidez, I2, de 0,05 g/10 min a 15 g/10 min, o combinaciones de los mismos, y opcionalmente, un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos, y formar una capa de revestimiento sobre la superficie superior de la película basada en polietileno, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano.

En otras formas de realización, el método de preparación de una película retráctil multicapa comprende proporcionar una película basada en polietileno que tiene una superficie superior y una superficie inferior, donde la película basada en polietileno comprende una capa central dispuesta entre una primera capa exterior y una segunda capa exterior, donde la capa central comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,935 g/cm³ e índice de fluidez, I2, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min, y opcionalmente, un polietileno de baja densidad lineal, un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos, y formar una capa de revestimiento sobre la superficie superior de la película basada en polietileno, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano.

En formas de realización adicionales, el método de preparación de una película retráctil multicapa comprende proporcionar una película basada en polietileno, donde la película basada en polietileno comprende una capa central dispuesta entre una primera capa exterior y una segunda capa exterior, donde la capa central comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,935 g/cm³ e índice de fluidez, I2, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min, y opcionalmente, un polietileno de baja densidad lineal, un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos, y disponer una capa de revestimiento entre la primera capa exterior y la segunda capa exterior, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano.

40

55

60

En algunas formas de realización, los métodos descritos en la presente memoria comprenden adicionalmente tratamiento en corona de la superficie de la película basada en polietileno sobre la que va a formarse la capa de revestimiento. En otras formas de realización, los métodos descritos en la presente memoria comprenden adicionalmente tratamiento en corona de la superficie superior de la película basada en polietileno. En formas de realización adicionales, los métodos descritos en la presente memoria comprenden adicionalmente tratamiento en corona de la capa central de la película basada en polietileno. La capa de revestimiento puede formarse como se describe antes en la presente memoria y puede incluir pulverización, revestimiento, impresión o una combinación de los mismos.

Las películas retráctiles monocapa y/o películas retráctiles multicapa descritas en la presente memoria pueden presentar al menos una característica seleccionada del grupo que consiste en brillo a 45 grados, turbidez total, módulo secante en dirección transversal al 1% (CD), módulo secante en dirección de la máquina al 1% (MD), tensión de retractilado en CD, tensión de retractilado en MD, resistencia a la perforación, resistencia al impacto por caída libre de dardo, % de contracción en CD, % de contracción en MD, que tienen valores o intervalos individuales que se describen más adelante. Es decir, cualquier combinación de características puede presentarse por las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria presentan un brillo a

45 grados de al menos 50%. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener un brillo a 45 grados de al menos 55%, 60%, 65% o 70%.

En algunas formas de realización, películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener un valor de turbidez total de menos de 15%. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener un valor de turbidez total de menos de 14%, 12% o 10%. Las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener también un valor de turbidez total de 5% a 15%, 5% a 14%, 5% a 12% o 5% a 10%.

En algunas formas de realización, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener un Módulo secante en CD al 1% de 296,5 MPa (43000 psi) o mayor. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener un Módulo secante en CD al 1% de 303,4 MPa (44000 psi) o mayor, 310,3 MPa (45000 psi) o mayor, 344,7 MPa (50000 psi) o mayor, o 379,2 MPa (55000 psi) o mayor. En algunas formas de realización, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener un Módulo secante en MD al 1% de 262 MPa (38000 psi) o mayor. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener un Módulo secante en MD al 1% de 275,8 MPa (40000 psi) o mayor, 310,3 MPa (45000 psi) o mayor, 331 MPa (48000 psi) o mayor, 344,7 MPa (50000 psi) o mayor, o 379,2 MPa (55000 psi) o mayor.

En algunas formas de realización, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener una tensión de retractilado en CD de al menos 0,0048 MPa (0,7 psi). Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener una tensión de retractilado en CD de al menos 0,0055 MPa (0,8 psi), 0,0062 MPa (0,9 psi), o 0,0069 MPa (1,0 psi). En algunas formas de realización, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener una tensión de retractilado en MD de al menos 0,069 MPa (10 psi). Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener una tensión de retractilado en MD de al menos 0,083 MPa (12 psi), 0,103 MPa (15 psi), 0,124 MPa (18 psi), o 0,138 MPa (20 psi).

25

30

35

40

45

50

55

60

En algunas formas de realización, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener una resistencia a la perforación de al menos 2,0 J/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener una resistencia a la perforación de al menos 2,2 J/cm³, al menos 2,4 J/cm³, al menos 2,6 J/cm³, al menos 2,8 J/cm³, al menos 3,0 J/cm³, al menos 3,5 J/cm³, o al menos 4,0 J/cm³.

En algunas formas de realización, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener una resistencia al impacto por caída libre de dardo de al menos 300 g. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener una resistencia al impacto por caída libre de dardo de al menos 350 g, al menos 400 g, al menos 450 g, al menos 500 g, o al menos 525 g.

En algunas formas de realización, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener un % de contracción en CD de 0% a 25%. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener un % de contracción en CD de 1% a 25%, de 3% a 25%, de 1% a 20%, de 5% a 20%, de 5% a 18%, o de 5% a 15%. En algunas formas de realización, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener un % de contracción en MD de 25% a 90%. Todos los valores individuales y subintervalos descritos antes están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en algunas formas de realización, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener un % de contracción en MD de 25% a 85%, de 25% a 80%, 25% a 75%, 25% a 70% o 25% a 65%. En otras formas de realización, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden un % de contracción en MD de 40% a 90%, de 40% a 85%, de 40% a 80%, de 40% a 75%, de 40% a 70%, de 50% a 90%, de 50% a 80%, de 50% a 75%, o de 50% a 70%.

Las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden usarse para cualquier propósito generalmente conocido en la técnica. Tales usos pueden incluir, aunque sin estar limitados a los mismos, películas retráctiles transparentes, películas retráctiles para embalaje, películas retráctiles para cubiertas, sacos de transporte pesado, bolsas de fondo plano y películas para bolsas de pie, películas para revestimientos, películas orientadas en la dirección de la máquina, bolsas para ensilaje, y bolsas para embalaje por compresión de pañales. Pueden emplearse diferentes métodos para fabricar tales películas. Técnicas de conversión adecuadas incluyen, aunque sin quedar limitadas a las mismas, proceso de extrusión de película soplada, proceso de extrusión de

película colada, proceso de llenado y sellado de forma vertical u horizontal. Tales técnicas son por lo general bien conocidas. En algunas formas de realización, las películas pueden fabricarse usando un proceso de extrusión de película soplada. Los procesos de extrusión de película soplada son esencialmente los mismos que los procesos de extrusión habituales hasta la boquilla. La boquilla en un proceso de extrusión de película soplada es generalmente un cilindro vertical con una abertura circular similar a la boquilla de una tubería. El diámetro puede ser de unos pocos centímetros a más de tres metros. El plástico fundido es arrastrado hacia arriba desde la boquilla por un par de cilindros de tracción por encima de la boquilla (de 4 metros a 20 metros o más por encima de la boquilla dependiendo del grado de enfriamiento requerido). Cambiar la velocidad de estos rodillos de tracción cambiará el calibre (grosor de pared) de la película. Alrededor de la boquilla se encuentra un anillo de aire. El anillo de aire enfría la película a medida que se desplaza hacia arriba. En el centro de la boquilla está la salida de aire desde la cual puede introducirse aire comprimido en el centro del perfil circular extrudido, creando una burbuja. Esto expande la sección transversal circular extrudida en alguna relación (un múltiplo del diámetro de la boquilla). Esta relación, denominada "relación de soplado" o "BUR" puede ser solo de un pequeño porcentaje hasta más de un 200 por ciento de diámetro original. Los rodillos de tracción aplanan la burbuja en una capa doble o película cuya anchura (denominada "película tubular plana") es igual a ½ la circunferencia de la burbuja. Esta película puede bobinarse o imprimir sobre ella, cortarse conformada y termocalentarse en bolsas u otros artículos. En algunos casos, puede usarse una línea de película soplada capaz de producir un número mayor de capas del deseado. Por ejemplo, puede usarse una línea de cinco capas para producir una película retráctil de 3 capas. En tales casos, una o más de las capas de película retráctil comprende dos o más subcapas, teniendo cada subcapa una composición idéntica.

En algunas formas de realización, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden usarse como películas retráctiles para embalaje. Las películas retráctiles para embalaje pueden usarse para envolver productos domésticos, alimentos, para el cuidado personal o bebidas, en particular, productos que se embalan en contenedores tales como botellas, latas, tarrinas y similares. Siempre que un producto es enviado en numerosos recipientes esencialmente idénticos, el uso de película retráctil para embalaje es útil para evitar daño a los productos y mantener el producto seguro durante el transporte. Una aplicación común es el mercado de transporte de bebidas. Se apreciará que las películas retráctiles para embalaje podrían usarse también para envolver productos industriales tales como productos químicos y similares.

Para envolver productos domésticos, alimentos, para el cuidado personal o bebidas, las películas monocapa y/o multicapa pueden envolverse alrededor de grupos de artículos, por ejemplo, botellas de agua, y luego envolverse por retractilado alrededor de los artículos para formar un embalaje. Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos número 3,545, 165. Para retractilar el envoltorio alrededor de los artículos, los artículos pueden alimentarse a un túnel de calor donde un haz láser puede usarse para retractilar por calor las películas, con la longitud de onda del haz láser ajustado para que se iguale al espectro de absorción de la película. Por ejemplo, se describe un túnel de calor adecuado y un proceso de película retráctil en la solicitud de Estados Unidos número de serie 62/085,781, en trámite junto con la presente, Número de expediente del agente 25059.112.000, titulada "Laser Heat Film Processing", presentada con la presente. Los extremos cerrados de los embalajes (conocidos como "ojos de buey") están en los extremos de los embalajes en la dirección del desplazamiento. En la industria del embalaje, los aspectos estéticos son cada vez más un aspecto importante, tanto por el embalaje que se produce como por la máquina que lo produce. Cuando la película se retractila alrededor del extremo del embalaje, esta debería dejar una abertura circular, los "ojos de buey" y debería quedar libre de arrugas.

En otras formas de realización, las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria pueden usarse como películas retráctiles de cubierta. Las películas retráctiles de cubierta pueden usarse sobre cargas paletizadas antes del transporte. La película típicamente está preformada y se coloca de forma suelta sobre la carga. La película se calienta entonces mediante una disposición de haces láser que se desplazan arriba y abajo por la carga. Tras calentar, la película se retractila y se adapta de forma estrecha a la carga paletizada. El uso de haces láser, en combinación con las películas descritas en la presente memoria, puede reducir la energía usada para retractilar las películas. En este caso, la película es expuesta a la luz láser solo el tiempo suficiente para generar suficiente calor para retractilar la película. Esta tecnología permite líneas de embalaje más compactas que pueden usar menos energía que un equipo de retractilado calentado por gas o electricidad. Por supuesto, esto son simples ejemplos de aplicaciones para las películas monocapa y/o películas multicapa descritas en la presente memoria.

Métodos de prueba

A no ser que se indique de otro modo, se usan los siguientes métodos de prueba. Todos los métodos de prueba son actuales en la fecha de presentación de la presente descripción.

55 Densidad

10

15

30

35

40

45

50

La densidad se mide de acuerdo con la norma ASTM D792, Método B.

Índice de fluidez

El índice de fluidez, o I2, se mide de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg. El índice de fluidez, o I₁₀,

se mide de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190°C, 10 kg. El índice de fluidez, o I21, se mide de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190°C, 21,6 kg.

Turbidez total (Completa)

La turbidez total se mide de acuerdo con la norma ASTM D1003-07. Para la prueba se usa un instrumento Hazegard Plus (BYK-Gardner USA; Columbia, Md.). Para cada prueba, se examinan cinco muestras y se obtiene un promedio. Las dimensiones de muestra son "15,24 cm x 15,24 cm (6 pulgadas×6 pulgadas)".

Brillo a 45°

15

25

40

45

50

El brillo a 45° se mide de acuerdo con la norma ASTM D2457-08. Se examinan cinco muestras y se obtiene un promedio. Las dimensiones de muestra son aproximadamente "25,4 cm x 25,4 cm (10 pulgadas ×10 pulgadas)".

10 Resistencia al impacto por caída libre de dardo

La resistencia al impacto por caída libre de dardo se mide de acuerdo con la norma ASTM-D 1709-04, Método A.

Módulo secante al 1%, Resistencia a la Rotura por Tracción, & Alargamiento de Rotura por Tracción %

El módulo secante al 1%, la resistencia a la rotura por tracción y el alargamiento de rotura por tracción % se miden en la dirección de la máquina (MD) y en dirección transversal (CD) con un instrumento de pruebas universal Instron de acuerdo con la norma ASTM D882-10. El módulo secante al 1%, la resistencia a la rotura por tracción y el alargamiento de rotura por tracción % se determinan usando cinco muestras de película en cada dirección, siendo el tamaño de cada muestra "2,54 cm x 15,24 cm (1 pulgadas ×6 pulgadas)".

Resistencia al desgarro Elmendorf

La resistencia al desgarro Elmendorf se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1922, Método B.

20 Resistencia a la perforación

La resistencia a la perforación se mide en un instrumento Instron Model 4201 con un Software Sintech Testworks Version 3.10. El tamaño de muestra es 15,24 cm x 15,24 cm (6"×6") y se realizan 4 mediciones para determinar un valor de perforación promedio. La película se acondiciona durante 40 horas después de la producción de la película y al menos 24 horas en un laboratorio controlado según la ASTM (23°C y 50% de humedad relativa). Se usa una célula de carga de 45,4 kg (100 lb) con un portamuestras redondo. La muestra es una muestra circular de 10,16 cm (4 pulgadas) de diámetro. La sonda de perforación es una bola de acero inoxidable pulido de 1,27 cm (½ pulgadas) de diámetro (en una varilla de 6,35 cm (2,5 pulgadas)) con una longitud de carrera máximo de 19,05 cm (7,5 pulgadas). No hay longitud de medida; la sonda está tan cerca como sea posible pero sin tocar la muestra. La sonda ajusta se ajusta elevando la sonda hasta que la sonda

toca la muestra. A continuación, se hace descender la sonda gradualmente, hasta que no toca la muestra. Seguidamente, se ajusta la cruceta a cero. Considerando la máxima distancia de carrera, la distancia sería aproximadamente 0,254 cm (0,10 pulgadas). La velocidad de cruceta usada es 25,4 cm (10 pulgadas)/minuto. El grosor se mide en el centro de la muestra. El grosor de la película, la distancia de la cruceta recorrida y la carga máxima se usan para determinar la perforación por el software. La sonda de perforación se limpia usando un "paño Kim" después de cada muestra.

Tensión de retractilado

La tensión de retractilado se mide de acuerdo con el método descrito en Y. Jin, T. Hermel-Davidock, T. Karjala, M. Demirors, J. Wang, E. Leyva, and D. Allen, "Shrink Force Measurement of Low Shrink Force Films", SPE ANTEC Proceedings, página 1264 (2008). La tensión de retractilado de muestras de película se mide mediante la prueba de elevación de temperatura y se lleva a cabo en un instrumento RSA-III Dynamic Mechanical Analyzer (TA Instruments; New Castle, Del.) con un dispositivo de fijación de película. Las muestras de película son de "12,7 mm de anchura" y "63,5 mm de longitud," y se cortan con troquel de la muestra de película, bien en la dirección de la máquina (MD) o en la dirección transversal (CD), para la prueba. El grosor de película se mide mediante un indicador Mitutoyo Absolute digimático (Model C112CEXB). Este indicador tiene un intervalo de medición máximo de 12,7 mm, con una resolución de 0,001 mm. El promedio de tres mediciones de grosor, en diferentes posiciones en cada muestra de película, y la anchura de la muestra, se usan para calcular el área de la sección transversal de la película (A), en la que "A=Anchura x Grosor" de la muestra de película usada en la prueba de película retráctil. Para la medición se usa un dispositivo de fijación de película convencional de TA Instruments. El horno del RSA-III se equilibra a 25°C durante al menos 30 minutos, antes de poner a cero el espacio y la fuerza axial. El espacio inicial se ajusta a 20 mm. Las muestras de película se fijan entonces sobre los dispositivos de fijación superior e inferior. Típicamente, las mediciones para MD solo requieren una capa de película. Debido a la tensión de retractilado en la dirección CD es típicamente baja, se apilan dos o cuatro capas de película juntas para cada medición para mejorar la relación señal a ruido. En tal caso, el grosor de película es la suma de todas las capas. En este trabajo, se usa una única capa en la dirección MD y se usan dos capas en la dirección CD. Después de que la película alcanza la

temperatura inicial de 25°C, el dispositivo de fijación superior se eleva manualmente o se hace descender ligeramente para obtener una fuerza axial de -1,0 g. Esto es para garantizar que no se produce pandeo o estiramiento excesivo al comienzo de la prueba. A continuación se inicia la prueba. Durante toda la prueba se mantiene un espacio de fijación constante. Se inicia la elevación de temperatura a una velocidad de 90°C/min, desde 25°C a 80°C, seguida por una velocidad de 20°C/min desde 80°C a 160°C. Durante la elevación desde 80°C a 160°C, cuando se retractila la película, la fuerza de retractilado, medida por el transductor de fuerza, se registra como función de la temperatura para el análisis posterior. La diferencia entre la "fuerza máxima" y el "valor basal antes del inicio de la fuerza de retractilado máxima" se considera la fuerza de retractilado (F) de la película. La tensión de retractilado de la película es la relación de la fuerza de retractilado (F) respecto al área de la sección transversal (A) de la película.

% de Contracción en CD & MD

10

15

20

25

35

50

Se coloca una muestra de 10,16 cm x 10,16 cm (4"×4") de una muestra de película en un soporte de película y luego se sumerge en un baño de aceite caliente durante 30 segundos a la temperatura deseada. El aceite usado es Dow Corning 210H. Después de 30 segundos, el soporte de película/muestra se retira, se deja enfriar y luego se mide la muestra en ambas direcciones, de la máquina y transversal. El % de contracción en MD o CD se calcula a partir de la medición de la longitud inicial de la muestra, Lo, frente a la nueva longitud medida después de estar en el baño de aceite caliente según el procedimiento anterior, Lf.

% Contracción =
$$\frac{(Lf - Lo)}{Lo} \times 100\%$$

Resistencia de la masa fundida

La resistencia de la masa fundida se mide a 190°C usando una mezcla instrumento Goettfert Rheotens 71.97 (Goettfert Inc.; Rock Hill, S.C.), la masa fundida se calienta con un reómetro capilar Goettfert Rheotester 2000 equipado con un ángulo de entrada plano (180°) de 30 mm de longitud y 2 mm de diámetro. Las pellas se introducen en el cilindro (L=300 mm, Diámetro=12 mm), se comprimen y se dejan fundir durante 10 minutos antes de extrudirse a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/s, que corresponde a una velocidad de cizalla en la pared de 38,2s⁻¹ al diámetro de boquilla dado. El extrudido pasa a través de las ruedas del Rheotens situadas a 100 mm por debajo de la salida de la boquilla y es extraído por las ruedas hacia abajo a una aceleración de 2,4 mm/s². La fuerza (en cN) ejercida en las ruedas se registra como una función de la velocidad de las ruedas (mm/s). La resistencia de la masa fundida se expresa como la fuerza de meseta (cN) antes de que se rompa el cordón.

Cromatografía de Exclusión Molecular con Triple Detector (TDGPC)

El análisis de TDGPC a alta temperatura se lleva a cabo en un instrumento ALLIANCE GPCV2000 (Waters Corp.) ajustado a 145°C. El caudal para la GPC es 1 ml/min. El volumen de inyección es 218,5 μl. El conjunto de columnas consiste en cuatro columnas Mixed-A (partículas de 20 μm; 7,5×300 mm; Polymer Laboratories Ltd).

La detección se consigue usando un detector IR4 de PolymerChAR, equipado con un sensor CH; un detector de dispersión de luz de ángulo múltiple Wyatt Technology Dawn DSP (MALS) (Wyatt Technology Corp., Santa Barbara, Calif., USA), equipado con un láser de 30 mW de iones de argón que opera a λ=488 nm; y un detector de viscosidad de tres capilares Waters. El detector MALS se calibra midiendo la intensidad de dispersión del disolvente TCB. La normalización de los fotodiodos se realiza inyectando SRM 1483, un polietileno de alta densidad con un peso molecular promedio en peso (Mw) de 32100 g/mol y polidispersidad (distribución de peso molecular, Mw/Mn) de 1,11. Se usa un incremento del índice de refracción específico (dn/dc) de -0,104 ml/mg, para polietileno en 1,2,4-triclorobenceno (TCB).

40 La calibración de GPC convencional se realiza con 20 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha (Polymer Laboratories Ltd.) con pesos moleculares en el intervalo de 580-7500000 g/mol. Los pesos moleculares máximos del patrón de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación:

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^{B}$$

con A=0,39 y B=1. El valor de A se determina usando un homopolímero de polietileno de alta densidad lineal (HDPE) con Mw de 115000 g/mol. El material de referencia HDPE también se usa para calibrar el detector IR y el viscosímetro suponiendo una recuperación de masa del 100% y una viscosidad intrínseca de 1,873 dl/g.

Como disolvente para la preparación de muestras, así como para el experimento TDGPC se usa 1,2,4-triclorobenceno destilado calidad "Baker Analyzed" (J. T. Baker, Deventer, Países Bajos), que contiene 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (Merck, Hohenbrunn, Alemania). HDPE SRM 1483 se obtiene del Instituto National de Estados Unidos de Patrones y Tecnología (Gaithersburg, Md., Estados Unidos de América).

Las soluciones de LDPE se preparan disolviendo las muestras con agitación suave durante tres horas a 160°C. Los patrones de poliestireno se disuelven en las mismas condiciones durante 30 minutos. La concentración de la

muestra es 1,5 mg/ml, y las concentraciones de poliestireno son 0,2 mg/ml.

Un detector MALS mide la señal dispersada de polímeros o partículas en una muestra bajo diferentes ángulos de dispersión θ. La ecuación básica de dispersión de luz (de M. Anderson, B. Wittgren, K. G. Wahlund, Anal. Chem. 75, 4279 (2003)) puede describirse como sigue:

$$\sqrt{\frac{Kc}{R_{\theta}}} = \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \frac{1}{M} Rg^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

donde R_{θ} es la relación de Rayleigh de exceso, K es una constante óptica, que es, entre otras cosas, dependiente del incremento del índice de refracción específico (dn/dc), c es la concentración del soluto, M es el peso molecular, R_g es el radio de giro, y λ es la longitud de onda de la luz incidente. El cálculo del peso molecular y el radio de giro a partir de los datos de dispersión de luz requieren extrapolación a ángulo cero (véase también P.J. Wyatt, Anal. Chim. Acta 272, 1 (1993)). Esto se realiza representando $(Kc/R_{\theta})^{\frac{1}{2}}$ como una función del $\sin^2(\theta/2)$ en el denominado diagrama de Debye. El peso molecular puede determinarse a partir de la intersección con ordenadas, y el radio de giro a partir de la pendiente inicial de la curva. El secundo coeficiente del virial se asume que es despreciable. Los valores de viscosidad intrínseca se calculan a partir de las señales del detector viscosidad y concentración tomando la relación de la viscosidad específica y la concentración en cada corte de elución.

15 Se usa software ASTRA 4.72 (Wyatt Technology Corp.) para obtener las señales del detector IR, el viscosímetro y el detector MALS, y para ejecutar los cálculos.

Los pesos moleculares calculados, por ejemplo, el peso molecular promedio en peso absoluto Mw(abs), y la distribución de peso molecular absoluta (por ejemplo, Mw(abs)/Mn(abs)) se obtienen usando una constante de dispersión de luz derivada de uno o más de los patrones de poliestireno citados y un coeficiente del índice de refracción, dn/dc, de 0,104. Por lo general, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de luz se determinarán a partir de un patrón lineal con un peso molecular en exceso de aproximadamente 50000 Daltons. La calibración del viscosímetro puede llevarse a cabo usando los métodos descritos por el fabricante, o como alternativa, usando los valores publicados de patrones lineales adecuados tales como Materiales de Referencia Patrón (SRM) 1475a, 1482a, 1483, o 1484a. Las concentraciones cromatográficas se asumen que son suficientemente bajas para eliminar los efectos del segundo coeficiente del virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

La curva de MWD(abs) obtenida a partir de TDGPC se resume con tres parámetros característicos: el peso molecular promedio en peso absoluto Mw(abs), el peso molecular promedio en número absoluto Mn(abs), y w, donde w se define como la "fracción en peso de peso molecular mayor de 106 g/mol, basada en el peso molecular total del polímero, y determinada por GPC(abs)."

En forma de ecuación, los parámetros se determinan como sigue. La integración numérica a partir de la tabla de "log M" y "dw/d log M" se realiza típicamente con la regla trapezoidal:

$$Mw(abs) = \int_{-\infty}^{\infty} M \frac{dw}{dlogM} dlogM$$
,

$$Mn(abs) = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{M dlog M} dlog M}$$
,

40

45

5

10

20

25

30

$$w = \int_6^\infty \frac{dw}{d\log M} d\log M.$$

Cromatografía de Exclusión Molecular Convencional

El sistema de cromatografía de exclusión molecular consiste en un instrumento Polymer Laboratories Model PL-210 o Polymer Laboratories Model PL-220. La columna y los compartimentos del carrusel se operan a 140°C. Se usan tres columnas Mixed-B de Polymer Laboratories de 10 µm (micrómetros). El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 ml de disolvente que contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando suavemente durante 2 horas a 160° C. El volumen de inyección usado es 100 micrólitros y el caudal es de 1,0 ml/minuto.

La calibración del conjunto de columnas GPC se lleva a cabo con 21 patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha con pesos moleculares que varían de 580 a 8400000, dispuestos en 6 mezclas "cóctel" con al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Los patrones se adquieren de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 gramos en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores que 1000000, y 0,05 gramos en 50 ml de disolvente para pesos moleculares

menores de 1000000. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se ejecutan primero y con el fin de reducir el componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos del patrón de poliestireno se convierten a pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)): M_{polietileno}=0,4316 x (M_{poliestireno}). Los cálculos del peso molecular equivalente de polietileno se llevan a cabo usando el software Viscotek TriSEC Version 3.0.

Se calculan los pesos moleculares promedio en número, en peso y z de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$M_{n} = \frac{\sum_{i}^{i} Wf_{i}}{\sum_{i}^{i} \left(Wf_{i} / M_{i}\right)}$$

$$M_{w} = \frac{\sum_{i}^{i} \left(Wf_{i} * M_{i}\right)}{\sum_{i}^{i} Wf_{i}}$$

$$M_{z} = \frac{\sum_{i}^{i} \left(Wf_{i} * M_{i}^{2}\right)}{\sum_{i}^{i} Wf_{i} * M_{i}}$$

donde Mn es el peso molecular promedio en número, Mw es el peso molecular promedio en peso, Mz es el peso molecular promedio z, Wf_i es la fracción en peso de las moléculas con un peso molecular de M_i .

Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

5

10

15

20

25

30

40

La calibración de línea base del TA DSC Q1000 se lleva a cabo usando el asistente de calibración del software. Primero, se obtiene una línea base calentando la célula desde -80°C a 280°C sin muestra alguna en la cubeta de DSC de aluminio. Después de esto, se usan patrones de zafiro de acuerdo con las instrucciones del asistente. A continuación, se analizan aproximadamente 1-2 mg de una muestra nuevas de indio calentando la muestra hasta 180°C, enfriando la muestra hasta 120°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min, manteniendo la muestra isotérmicamente a 120°C durante 1 min, seguido por calentamiento de la muestra desde 120°C hasta 180°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se determinan el calor de fusión y el inicio de la fusión de la muestra y se verifica que estén dentro de 0,5°C desde 156,6°C para el inicio de la fusión y dentro de 0,5 J/g desde 28,71 J/g para el calor de fusión. A continuación, se analiza agua desionizada enfriando una pequeña gota de muestra nueva en la cubeta de DSC desde 25°C hasta -30°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min. La muestra se mantiene isotérmicamente a -30°C durante 2 minutos y se calienta hasta 30°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se determina el inicio de fusión y se verifica que esté dentro de 0,5°C desde 0°C. Las muestras de polímero se prensan entonces en una delgada película a una temperatura de 80,6°C (177°F). Se pesan aproximadamente 5 a 8 mg de muestra y se colocan en una cubeta de DSC. Se engasta una tapa en la cubeta para garantizar una atmósfera cerrada. Se coloca entonces la cubeta de muestra en la celda DSC y luego se calienta a una alta velocidad de aproximadamente 100°C/min a una temperatura de aproximadamente 30°C por encima de la temperatura de fusión del polímero. La muestra se mantiene a esta temperatura durante 5 minutos. A continuación, la muestra se enfría a una velocidad de 10°C/min a -40°C, y se mantiene isotérmicamente a dicha temperatura durante 5 minutos. Por consiguiente, la muestra se calienta a una velocidad de 10°C/min hasta que se completa la fusión para generar una segunda curva de calentamiento. El calor de fusión se obtiene a partir de las segundas curvas de calentamiento. El % de cristalinidad para resinas de polietileno se calcula usando la siguiente ecuación:

35 % de Transmitancia/Absorbancia

Las mediciones de transmisión/absorción se realizan usando un monocromador de doble barrido Perkin Elmer Lambda 950, capaz de escanear desde 180 nm a 3000 nm. El instrumento se suministra con un accesorio de esfera de integración de 60 mm, que permite mediciones de transmitancia total. En este modo, el espectrómetro puede medir toda la luz transmitida así como la luz dispersada hacia adelante para películas o revestimientos turbios. La luz que no se transmita o disperse hacia adelante puede medirse como energía luminosa depositada en la película a cada longitud de onda. Si la transmitancia de la película es baja a la longitud de onda de la línea láser, se absorberá energía láser sustancial y se convertirá en calor, y puede medirse el grado de absorción de la película a cada longitud de onda. El valor de fondo se recogió sin colocar película en la abertura de entrada a la esfera de

integración. Las condiciones de la recogida espectral fueron como sigue: rendijas de 5 nm, 1 nm/pt, velocidad de escaneado media. Las películas se cortaron a un tamaño de 5,08 cm x 5,08 cm (2 pulgadas x 2 pulgadas). Las películas se montaron directamente sobre el orificio de entrada a la esfera de integración y se midieron en unidades de absorbancia. Se midieron al menos al menos dos regiones de cada película para determinar la absorción a longitudes de onda láser pertinentes. Las unidades de absorbancia (A) están directamente matemáticamente relacionadas

con la Transmitancia (T) (también conocida como "% de transmisión" o "% de transmitancia" con la siguiente fórmula:

$$A = 2 - \log_{10} \%T$$

10 Ejemplos

5

Películas

Tabla 1 - Resinas usadas en las películas

Nombre	Índice de fluidez (g/10min)	Densidad (g/cm³)
AGILITY™ 2001, nombre comercialmente disponible de The Dow Chemical Company (Midland, MI)	0,40	0,925
ELITE™ AT 6401, nombre comercialmente disponible de The Dow Chemical Company (Midland, MI)	0,85	0,912
Dow LDPE 132i, nombre comercialmente disponible de The Dow Chemical Company (Midland, MI)	0,25	0,921
Resina A - composición de polímero basado en etileno formulada como se describe en la patente de Estados Unidos 8,629,214, Ejemplo de la invención 3	0,50	0,935

Procesado de película

Todas las resinas se soplan en películas coextrudidas de tres capas producidas en una línea de película soplada se siete capas Alpine y tienen una estructura de película como se describe en la Tabla 3. La línea de película soplada consiste en siete extrusoras de alimentación por ranura de 50 mm con husillos de barrera de esfuerzo cortante moderado. La relación longitud/diámetro (L/D) para las extrusoras es 30:1. La línea de película soplada usa una boquilla coex de 250 mm. La línea tiene una distribución de capas de 15/15/13/14/13/15/15 y está equipada con un sistema de enfriamiento de burbuja interno. La relación de soplado es 2,5, la separación de la boquilla es 1999 µm (78,7 mil), y el diámetro de la boquilla es 24,99 cm (9,84 pulgadas). Todas las películas se producen a 63,5 µm (2,5 mil) de grosor y tienen una anchura de película tubular plana de 98,04 cm (38,6 pulgadas). Otras condiciones de la extrusora se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 - Condiciones de la extrusora

Extrusora n.º	RPM	Temperatura de la masa fundida (°C) ((F))	Presión del Cabezal de Fusión (MPa) ((psi))	% capa
1.	64	251 (484)	39,12 (5674)	20
2	34	244 (471)	34,51 (5005)	13
3	30	246 (474)	33,59 (4872)	11
4	30	237 (459)	30,72 (4455)	11
5	30	235 (455)	30,17 (4376)	11
6	37	246 (475)	33,83 (4906)	14
7	62	238 (460)	38,89 (5641)	20

Tratamiento en corona

El tratamiento en corona se aplicó a las películas después del proceso de extrusión usando las siguientes condiciones: equipo: Dispositivo de tratamiento en corona de lámina simple Enercon, potencia: 1,8 vatios x min/pie², tratamiento de superficie: 38-40 dinas.

5

15

Tabla 3 - Estructura de la película

	Capa de piel (calibre 20 %)	Capa central (calibre 60%)	Capa de piel (calibre 20 %)
Película de la invención	20% en peso AGILITY™ 2001, 78% en peso ELITE™ AT 6401, 1% en peso Ingenia-AC-01-01¹, 1% en peso Ampacet 10063²	60% en peso LDPE 132i, 40% en peso Resina A	20% en peso AGILITY™ 2001, 78% en peso ELITE™ AT 6401, 1% en peso Ingenia-AC-01-01, 1% en peso Ampacet 10063

Las propiedades físicas de la película se miden y listan a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4 - Propiedades de la película

Categoría de la prueba	Unidades	Propiedades de la película
Calibre de película	μm (mil)	63,5 (2,5)
Brillo a 45°	grados	79
Resistencia al impacto por caída libre de dardo	G	322
Módulo secante al 1%, CD	MPa (psi)	347,81 (50446)
Módulo secante al 1%, MD	MPa (psi)	299,69 (43466)
Tensión de retractilado, CD	MPa (psi)	0,0037 (0,53)
Tensión de retractilado, MD	MPa (psi)	0,12 (17,70)
Turbidez total (Completa)	%	3,6
Resistencia a la perforación	kJ/m ³ (ft-lb/pulg ³)	185,1 (88)
Resistencia al desgarro Elmendorf, CD	g	694
Resistencia al desgarro, MD	g	300
Resistencia a la rotura por tracción, CD	MPa (psi)	32,71 (4744)
Resistencia a la rotura por tracción, MD	MPa (psi)	31,62 (4586)
Alargamiento a la rotura por tracción, CD	%	645
Alargamiento a la rotura por tracción, MD	%	459

10 Procedimiento para revestir con colorante película retráctil

Preparación del concentrado de colorante - El colorante absorbedor de IR cercano se disuelve en metil etil cetona (MEK) o dispersa en MEK para aquellos colorantes que son partículas insolubles. Cuando se disuelve un colorante soluble, el colorante se añadió simplemente a MEK y la solución se agitó hasta disolución completa. Cuando se dispersa un colorante no soluble en MEK, el colorante se añadió a MEK y la dispersión se sometió a ultrasonidos durante aproximadamente 30 minutos para dispersar totalmente las partículas de colorante.

Preparación de la mezcla de revestimiento - Cantidades prescritas (como se expone en la Tabla 5) de (i) concentrado de colorante preparado como se ha descrito antes, (ii) una formulación de adhesivo de poliuretano que comprende un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato y su componente reactivo con isocianato (ADCOTE™ 1640 y su Correacionante F, los cuales son ambos nombres comercialmente disponible de The Dow Chemical Company, Midland, MI), y (iii) MEK se mezclaron juntos para preparar una mezcla de revestimiento que contenía 25% en sólidos. En la mezcla de revestimiento se usó una relación de 31,25:1, en peso, de ADCOTE™ 1640: Correaccionante F. Cuando se usaron colorantes solubles, la mezcla se agitó suavemente durante 10 minutos para mezclar todos los componentes, y luego se usó para el revestimiento de película en un plazo de 4 horas. Cuando se usaron colorantes insolubles, la mezcla se agitó suavemente durante 10 minutos para mezclar todos los componentes, y luego se sometió a ultrasonidos directamente antes de usarse para revestir películas.

Tabla 5 - Mezclas de revestimiento

10

15

20

25

	Colorante	ADCOTE™ 1640 (g)	Correaccionante F (g)	MEK (g)	Cantidad de colorante (g)
Α	EPOLIGHT™ 1125	11,83	0,4	7,76	0,117
В	EPOLIGHT™ 1125	35,57	1,15	23,48	0,035
С	Sin colorante	17,66	0,58	11,83	0,000
D	DLS 983A	35,38	1,14	23,46	0,035
E	EPOLIGHT™ 5547	17,7	0,57	11,75	0,017
F	EPOLIGHT™ 5547	11,8	0,38	7,77	0,055
G	EPOLIGHT™ 5547	11,79	0,38	7,74	0,110
Н	EPOLIGHT™ 2057	11,79	0,38	7,72	0,110
1.	DLS 983A	11,79	0,38	7,72	0,110
J	LUMOGEN™ IR 1050	11,79	0,38	7,72	0,110
K	DT5-13A	11,79	0,38	7,72	0,110
L	FABULASE™ 361	11,79	0,38	7,72	0,110

Los colorantes EPOLIGHT™ (1125, 2057, 5547) y DT5-13A están disponibles de Epolin, Inc. (Newark, NJ). Los colorantes DLS 983A y DLS 985A están disponibles de Crysta-Lyn Chemical Co. (Binghampton, NY). El colorante LUMOGEN™ IR 1050 está disponible de BASF Corp. (Florham Park, NJ). FABULASE™ 361 está disponible de Budenheim Inc. (Alemania).

Revestimiento de las películas - Las muestras de película se cortaron a su tamaño y se trataron en corona por una cara y luego se usaron para el revestimiento en las 3 horas siguientes. La mezcla de revestimiento que contiene colorante se depositó sobre la parte superior de cada muestra de película sobre la cara tratada en corona. Se colocó una barra de revestimiento de tracción envuelta en un alambre número siete en la parte superior de la muestra de película por encima de la gota de la mezcla de revestimiento. Para revestir la película, la barra de tracción tiró hacia abajo de la muestra de película en un movimiento continuo, dispersando la mezcla de revestimiento uniformemente sobre toda la muestra de película. El disolvente MEK se dejó evaporar de la película revestida, y luego se almacenó la película revestida a temperatura ambiente alejada de la luz durante 18 horas para dejar curar el revestimiento. En la Tabla 6 se presentan detalles adicionales del revestimiento.

Tabla 6 - Películas retráctiles revestidas de colorante

Película n.º	Mezcla de revestimiento	Peso de rev. (kg/resma) ((lb/resma))	% peso Colorante en el rev.	Peso de rev. de colorante (kg/resma) ((lb/resma))	Peso de rev. de colorante (mg/m²)	Peso de rev. de colorante (ppm)
*1	А	0,93 (2,06)	2,27	0,02123 (0,04681)	76,09	1331,23
*2	В	0,81 (1,78)	0,23	0,00187 (0,00412)	6,70	117,14
*3	С	0,63 (1,39)	0,00	0,00000 (0,00000)	0,00	0,00
*4	D	0,75 (1,65)	0,23	0,00174 (0,00383)	6,23	108,97
5	E	0,75 (1,65)	0,22	0,00165 (0,00364)	5,92	103,63
6	F	0,73 (1,61)	1,08	0,00792 (0,01746)	28,38	496,62
7	G	0,78 (1,71)	2,15	0,01668 (0,03677)	59,77	1045,73
*8	Н	0,73 (1,61)	2,15	0,01575 (0,03472)	56,44	987,49
*9	I.	0,72 (1,58)	2,14	0,01537 (0,03389)	55,09	963,82
*10	J	0,73 (1,60)	2,14	0,01554 (0,03425)	55,67	973,99
*11	К	0,72 (1,58)	2,14	0,01540 (0,03396)	55,20	965,85
*12	L	0,72 (1,59)	2,14	0,01550 (0,03418)	55,55	971,95
* Denota Ejemplos de referencia						

varias longitudes de onda. Haciendo referencia a la FIG. 1, la absorción de radiación se midió y representó para las películas retráctiles revestidas de colorante 5, 6 y 7. La película 3 está revestida con una formulación que no contiene colorante alguno. Como se representa, la película 3 muestra prácticamente ausencia de absorción de radiación (y el nivel de absorción no es significativo para los propósitos descritos en la presente memoria), mientras que las películas 5, 6 y 7 muestran aumentos en los niveles de absorción que son dependientes de la cantidad de colorante presente en el revestimiento. También como se representa, las películas 5, 6 y 7 muestran que las películas revestidas de colorante pueden ser transparentes o incoloras en la región visible (aproximadamente 400 nm a 700 nm) del espectro debido a la estrecha absorción del colorante en la región NIR. Así, las películas pueden ser altamente absorbedoras de NIR, pero pueden aparecer incoloras al ojo. Haciendo referencia a la FIG. 2, la absorción de radiación se midió y representó a una longitud de onda de 930 nm cuando la cara revestida de las películas retráctiles revestidas con colorante 3, 5, 6 y 7 se orientó a la fuente luminosa y cuando la cara sin revestir

Las películas retráctiles revestidas de colorante se midieron entonces para determinar la absorción de radiación a

Tabla 7 - Absorción de radiación a 930 nm

no revestida de las películas estaban orientadas hacia la fuente luminosa.

de las películas retráctiles revestidas con colorante 3, 5, 6 y 7 se orientó a la fuente luminosa. Como se representa y muestra más adelante en la Tabla 7, la absorción de radiación no varió mucho dependiendo de si la cara revestida o

Película n.º	Concentración de colorante (ppm)	Absorción a 930 nm (Cara revestida hacia la fuente luminosa) (Au³)	Absorción a 930 nm (Cara no revestida hacia la fuente luminosa) (UA)			
3	0	0	0			
5	103,63	0,076	0,077			
6	496,62	0,45	0,45			
7	1045,73	0,79	0,88			
³ UA = Uni	³ UA = Unidades de absorbancia					

5

10

REIVINDICACIONES

1. Una película retráctil que comprende:

15

una película basada en polietileno que tiene una superficie superior, una superficie inferior, y que comprende una o más capas, donde al menos una capa de la película basada en polietileno comprende:

- un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,935 g/cm³, medida según la norma ASTM D792, Método B, e índice de fluidez, I2, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min, medido según la norma ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg, un polietileno de baja densidad lineal que tiene una densidad de 0,900 g/cm³ a 0,965 g/cm³, medida según la norma ASTM D792, Método B, e índice de fluidez, I2, de 0,05 g/10 min a 15 g/10 min, medido según la norma ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg, o combinaciones de los mismos, y
- opcionalmente, un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos;
 y

una capa de revestimiento dispuesta sobre la superficie superior de la película basada en polietileno, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano, donde el material absorbedor de infrarrojo cercano comprende un colorante de cianina, donde el colorante de cianina tiene la siguiente fórmula:

$$\begin{array}{c} O & S & O \\ O & S & O \end{array}$$

$$\begin{array}{c} O & S & O \\ S & O & S \\ S & O & S \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} O & S & O \\ S & O & S \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} O & S & O \\ S & O & S \\ \end{array}$$

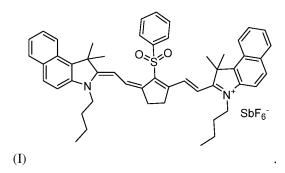
$$\begin{array}{c} O & S & O \\ S & O & S \\ \end{array}$$

- 2. La película retráctil de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la superficie superior de la película basada en polietileno es tratada en corona.
- 3. La película de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la capa de revestimiento comprende de 0,01% en peso a 30% en peso del material absorbedor de infrarrojo cercano.
 - 4. La película retráctil de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material absorbedor de infrarrojo cercano absorbe radiación a longitudes de onda de 700 nm a 3000 nm.
 - 5. La película retráctil de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la película basada en polietileno es una película multicapa que comprende una capa central y al menos una capa exterior.
- 6. La película retráctil de la reivindicación 5, donde la película basada en polietileno comprende adicionalmente una capa intermedia dispuesta entre la capa central y la al menos una capa exterior, donde la capa intermedia comprende un polímero basado en etileno.
 - 7. Una película retráctil multicapa que comprende:
- una película basada en polietileno que tiene una superficie superior y una superficie inferior, donde la película basada en polietileno comprende una capa central dispuesta entre una primera capa exterior y una segunda capa exterior, donde la capa central comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,935 g/cm³, medida según la norma ASTM D792, Método B, e índice de fluidez, I2, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min, medido según la norma ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg, y opcionalmente, un polietileno de baja densidad lineal, un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos; y
- una capa de revestimiento dispuesta sobre la superficie superior de la película basada en polietileno, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano, donde el material absorbedor de infrarrojo cercano comprende un colorante de cianina, donde el colorante de cianina tiene la siguiente fórmula:

8. Una película retráctil multicapa que comprende:

una película basada en polietileno, donde la película basada en polietileno comprende una capa central dispuesta entre una primera capa exterior y una segunda capa exterior, donde la capa central comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,935 g/cm³, medida según la norma ASTM D792, Método B, e índice de fluidez, I2, de 0,1 g/10 min a 5 g/10 min, medido según la norma ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg, y opcionalmente, un polietileno de baja densidad lineal, un polietileno de media densidad, un polietileno de alta densidad, o combinaciones de los mismos; y

una capa de revestimiento dispuesta entre la primera capa exterior y la segunda capa exterior, donde la capa de revestimiento comprende un adhesivo y un material absorbedor de infrarrojo cercano, donde el material absorbedor de infrarrojo cercano comprende un colorante de cianina, donde el colorante de cianina tiene la siguiente fórmula:



- 9. La película de las reivindicaciones 7 u 8, donde la capa de revestimiento comprende de 0,01% en peso a 30% en peso del material absorbedor de infrarrojo cercano.
- 10. La película de las reivindicaciones 7 u 8, donde el material absorbedor de infrarrojo cercano absorbe radiación a longitudes de onda de 700 nm a 3000 nm.
- 11. La película de las reivindicaciones 7 u 8, donde la película basada en polietileno comprende adicionalmente una capa intermedia dispuesta entre la capa central y la primera capa exterior y/o la capa central y la segunda capa exterior, donde la capa intermedia comprende un polímero basado en etileno.
- 12. La película de las reivindicaciones 7 u 8, donde al menos una de la primera capa exterior o la segunda capa exterior comprende de 5 a 100% en peso de un polietileno de baja densidad lineal que tiene una densidad de 0,900 g/cm³ a 0,965 g/cm³, medida según la norma ASTM D792, Método B, e índice de fluidez, I2, de 0,05 g/10 min a 15 g/10 min, medido según la norma ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg.

25

20

15

5

