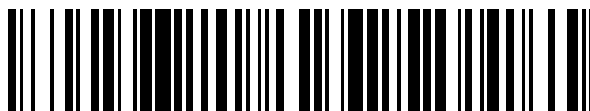


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 863 574**

51 Int. Cl.:

**C09J 7/20** (2008.01)  
**C09J 7/22** (2008.01)  
**C09J 7/40** (2008.01)  
**C08J 3/22** (2006.01)  
**C08K 3/26** (2006.01)  
**C08L 23/06** (2006.01)  
**C08L 51/06** (2006.01)  
**C09D 123/02** (2006.01)  
**C08L 23/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2015 E 15382124 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.03.2021 EP 3070134**

54 Título: **Películas protectoras, mezclas y métodos de fabricación de las mismas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.10.2021**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)**  
**2040 Dow Center**  
**Midland, MI 48674, US y**  
**ROHM AND HAAS COMPANY (50.0%)**

72 Inventor/es:

**NIETO, JESÚS;**  
**MANRIQUE, ANTONIO;**  
**UHL, ISABELLE y**  
**MUÑOZ, DAVID**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 863 574 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Películas protectoras, mezclas y métodos de fabricación de las mismas

### Campo técnico

5 Las realizaciones de la presente divulgación se refieren generalmente a películas protectoras y, más particularmente, a mezclas adecuadas para su uso en películas protectoras multicapa que tienen un desbobinado mejorado sin pérdida de adhesión a una superficie.

### Antecedentes

10 Se han usado películas o revestimientos poliméricos protectores para proteger una superficie durante el acabado, envasado y/o transporte de un artículo frente al rayado, corrosión u otros defectos. Las películas o revestimientos pueden laminarse para formar una variedad de superficies de protección, tales como metal, vidrio, plástico, papel, madera, etc. En estas aplicaciones, las películas deben tener una alta adherencia a las superficies. Las películas se pueden encontrar a menudo en forma de rollo autobobinado, en el que una capa adhesiva está en contacto directo con la cara posterior de la película. Por tanto, en forma de rollo, las películas tienden a tener una alta adherencia a sí mismas, lo que puede traducirse en fuerzas de desbobinado muy elevadas durante una operación de desbobinado.

15 Las fuerzas de desbobinado elevadas pueden, en algunos casos, deformar y/o dañar la película polimérica. En operaciones automáticas en las que se pueden utilizar velocidades de desbobinado más altas, las fuerzas de desbobinado elevadas pueden afectar más negativamente a la integridad del rollo de película polimérica. El documento WO2009/158036 describe películas para su uso en la protección de superficies que comprenden al menos una capa desprendible y, opcionalmente, una capa adhesiva y/o una capa intermedia, teniendo la capa desprendible una pluralidad de protuberancias tridimensionales que están formadas de manera integral con la capa desprendible o son microesferas de polímeros discretas aplicadas a la capa desprendible.

20

Por consiguiente, se pueden desear películas protectoras multicapa alternativas que tengan fuerzas de desbobinado reducidas, mientras que mantienen otras propiedades críticas de las películas protectoras.

### Compendio

25 En las realizaciones de la presente memoria se describen mezclas adecuadas para su uso en una capa desprendible de una película protectora multicapa. Las mezclas comprenden más del 50% en peso de un copolímero de etileno/alfa-olefina, un polímero basado en etileno funcionalizado injertado con ácidos y derivados de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, y de 3 a 20% en peso de una carga inorgánica.

30 También se describen películas multicapa en realizaciones de este documento. Las películas multicapa comprenden una capa adhesiva, una capa desprendible y una capa central colocada entre la capa adhesiva y la capa desprendible, en las que la capa desprendible comprende una mezcla. La mezcla comprende más del 50% en peso de un copolímero de etileno/alfa-olefina, un polímero funcionalizado basado en etileno injertado con ácidos y derivados de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, y de 3 a 20% en peso de una carga inorgánica.

35 Las características y ventajas adicionales de las realizaciones se expondrán más adelante en la descripción detallada, y en parte serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica a partir de esa descripción o se reconocerán mediante la práctica de las realizaciones descritas en este documento, que incluye la siguiente descripción detallada, las reivindicaciones, así como los dibujos anexos.

40 Debe entenderse que tanto la descripción anterior como la siguiente describen varias realizaciones y están destinadas a proporcionar una visión general o marco para comprender la naturaleza y el carácter del objeto reivindicado. Los dibujos anexos se incluyen para proporcionar una mayor comprensión de las diversas realizaciones, y se incorporan y constituyen una parte de esta memoria descriptiva. Los dibujos ilustran las diversas realizaciones descritas en el presente documento y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios y operaciones del objeto reivindicado.

### Breve descripción de los dibujos

45 La Figura 1 representa gráficamente los niveles de adhesión a diversos sustratos para películas protectoras multicapa de la invención de acuerdo con una o más realizaciones mostradas y descritas en el presente documento, en comparación con películas protectoras comparativas basadas en etileno.

La Figura 2 representa gráficamente una comparación de las fuerzas de desbobinado para películas protectoras multicapa de la invención de acuerdo con una o más realizaciones mostradas y descritas en este documento en comparación con películas protectoras comparativas basadas en etileno.

### 50 Descripción detallada

Ahora se hará referencia con detalle a realizaciones de películas protectoras multicapa, mezclas adecuadas para su uso en películas protectoras multicapa y métodos de las mismas, cuyos ejemplos se describen adicionalmente en las figuras anexas. Las películas protectoras descritas en el presente documento pueden usarse para proteger diversas

superficies, tales como metal, vidrio, plástico, papel, madera, etc., de un artículo frente al rayado, corrosión u otros defectos. Sin embargo, cabe señalar que esto es simplemente una implementación ilustrativa de las realizaciones descritas en este documento. Las realizaciones son aplicables a otras tecnologías que son susceptibles de problemas similares a los analizados anteriormente. Por ejemplo, las películas protectoras se pueden utilizar en películas retráctiles u otras aplicaciones de envasado flexible, tales como sacos de envío de alta resistencia, forros, sacos, bolsas verticales, bolsas de detergente, bolsitas, etc., todos los cuales están dentro del ámbito de competencia de las presentes realizaciones.

En el presente documento se describen mezclas adecuadas para su uso en una capa desprendible de una película protectora multicapa, y películas protectoras multicapa. Las películas protectoras multicapa están basadas en polietileno. La expresión "basado en basadas en polietileno" se refiere a películas que contienen más del 50% en peso de una resina de polietileno, en función de la cantidad total de resina polimérica presente en la película. En algunas realizaciones, las películas multicapa contienen más del 50% en peso de una resina de polietileno, en función de la cantidad total de resina polimérica presente en la película multicapa. En otras realizaciones, las películas multicapa pueden contener más del 50% en peso de una resina de polietileno en cada capa de una película multicapa, en función de la cantidad total de resina polimérica presente en cada capa de la película multicapa.

#### Mezclas

La mezcla puede configurarse para proporcionar una superficie de poca adherencia para una capa adhesiva presente en una película protectora multicapa. La mezcla generalmente comprende un copolímero de etileno/alfa-olefina, un polímero basado en etileno funcionalizado y una carga inorgánica.

#### Copolímero de etileno/ alfa-olefina

Como se usa en este documento, "copolímero de etileno/alfa-olefina" se refiere a un polímero que comprende unidades repetidas derivadas de etileno y un comonomero de alfa-olefina. Las mezclas descritas en el presente documento comprenden más del 50% en peso del copolímero de etileno/alfa-olefina. Todos los valores y subintervalos individuales se incluyen y divulgan en este documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las mezclas comprenden al menos 55% en peso, al menos 60% en peso, al menos 65% 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 97% en peso, o al menos 98% en peso del copolímero de etileno/alfa-olefina. En algunas realizaciones, las mezclas pueden comprender opcionalmente además una o más resinas de polietileno adicionales, tales como, por ejemplo, un polietileno de baja densidad (LDPE) u otros copolímeros de etileno/alfa-olefina.

Los copolímeros de etileno/alfa-olefina comprenden más de 50% en moles, por ejemplo, más de o igual a 60% en moles, más de o igual a 70% en moles, más de o igual a 80% en moles, o más de o igual a 90% en moles de las unidades derivadas de etileno. Las resinas de polietileno también comprenden menos de 30% en moles, por ejemplo, menos de o igual a 25% en moles, o menos de o igual a 20% en moles, menos de o igual a 15% en moles, o menos de o igual a 10% en moles de las unidades derivadas de uno o más comonomeros de  $\alpha$ -olefina. En algunas realizaciones, el copolímero de etileno/alfa-olefina comprende más de 50% en moles de las unidades derivadas de etileno y menos de 30% en moles de las unidades derivadas de uno o más comonomeros de alfa-olefina. El contenido de comonomero se puede medir usando cualquier técnica adecuada, tal como técnicas basadas en espectroscopía de resonancia magnética nuclear ("RMN") y, por ejemplo, mediante análisis de RMN de  $^{13}\text{C}$  como se describe en la patente de EE.UU. 7.498.282.

En realizaciones de la presente invención, los comonomeros de alfa-olefina no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los comonomeros de alfa-olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono o de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonomeros de alfa-olefina incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. En algunas realizaciones, el uno o más comonomeros de alfa-olefina se pueden seleccionar del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En otras realizaciones, el uno o más comonomeros de alfa-olefina se pueden seleccionar del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

El copolímero de etileno/alfa-olefina puede estar heterogéneamente ramificado u homogéneamente ramificado. Los copolímeros heterogéneamente ramificados se pueden producir mediante catalizadores de tipo Ziegler-Natta y contienen una distribución no homogénea de comonomero entre las moléculas del copolímero. Los copolímeros homogéneamente ramificados se pueden producir, por ejemplo, mediante sistemas catalíticos de sitio único, y contienen una distribución sustancialmente homogénea de comonomero entre las moléculas del copolímero.

En las realizaciones de la presente invención, el copolímero de etileno/alfa-olefina puede tener una densidad que varía de 0,920 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,920 a 0,965 g/cm<sup>3</sup> se incluyen y describen en este documento. Por ejemplo, el copolímero de etileno/alfa-olefina puede tener un límite inferior de 0,925, 0,927, 0,930, 0,932, 0,935, 0,937 o 0,940 g/cm<sup>3</sup> hasta un límite superior de 0,962, 0,960, 0,958, 0,955, 0,953, 0,950, 0,947, 0,945, 0,942 o 0,940 g/cm<sup>3</sup>. En algunas realizaciones, el copolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad de 0,920 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>, 0,930 a 0,955 g/cm<sup>3</sup> o 0,930 a 0,945 g/cm<sup>3</sup>. En realizaciones adicionales, el copolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad de 0,920 a 0,950 g/cm<sup>3</sup>, 0,925 a 0,945 g/cm<sup>3</sup> o 0,927 a 0,942 g/cm<sup>3</sup>. Las densidades

descritas en el presente documento para basado en polímeros basados en etileno se determinan de acuerdo con la norma ASTM D-792.

El copolímero de etileno/alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en masa fundida ( $I_2$ ) de 0,1-5,0 g/10 min (190°C y 2,16 kg). Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 5,0 g/10 min se incluyen y describen en este documento. Por ejemplo, el copolímero de etileno/alfa-olefina puede tener un límite inferior de 0,2, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9, 1,0, 1,1, 1,3, 1,5, 1,7, 1,9, 2,0, 2,2, 2,4 o 2,5 g/10 min hasta un límite superior de 1,5, 1,7, 2,0, 2,5, 3,0, 3,2, 3,5, 3,7, 4,0, 4,2 o 4,5 g/10 min. En algunas realizaciones, el copolímero de etileno/alfa-olefina tiene un índice de fluidez en masa fundida de 0,3-5,0 g/10 min (190°C y 2,16 kg). En otras realizaciones, el copolímero de etileno/alfa-olefina tiene un índice de fluidez en masa fundida de 0,5 a 3,5 g/10 min (190°C y 2,16 kg). En realizaciones adicionales, el copolímero de etileno/alfa-olefina tiene un índice de fluidez en masa fundida de 0,7-3,0 g/10 min (190°C y 2,16 kg). El índice de fluidez en masa fundida, o  $I_2$ , para basado en polímeros basados en etileno se determina de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg.

Ejemplos de resinas de copolímero de etileno/alfa-olefina adecuadas pueden incluir, pero no se limitan a, resinas DOWLEX™ disponibles de The Dow Chemical Company (Midland, MI), tales como DOWLEX™ 2108, DOWLEX™ 2740, DOWLEX™ 2042, DOWLEX™ 2045, resinas ELITE™ disponibles de The Dow Chemical Company, tales como ELITE™ 5110, o resinas EXCEED™ disponibles de ExxonMobil Chemical Company, tales como EXCEED™ 3527. Información adicional, tales como descripción y métodos adicionales para preparar resinas de copolímeros de etileno/alfa-olefinas, se pueden encontrar en los documentos WO 94/25523, U.S. 5.677.383, U.S. 5.847.053, y U.S. 6.111.023.

Se puede emplear cualquier proceso convencional de reacción de (co)polimerización de etileno para producir el copolímero de etileno/alfa-olefina. Los procesos convencionales de reacción de (co)polimerización de etileno ejemplarizantes incluyen, pero no se limitan a, proceso de polimerización en fase de suspensión, proceso de polimerización en fase de disolución y combinaciones de los mismos usando uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de bucle, reactores de depósito agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de los mismos. Los métodos adecuados para formar un copolímero de etileno/alfa-olefina se pueden encontrar en la patente de EE.UU. n° 4.547.475.

En algunas realizaciones, el copolímero de etileno/alfa-olefina se puede producir usando un proceso de polimerización en fase de disolución. Dicho proceso puede tener lugar en un reactor bien agitado tal como un reactor de bucle o un reactor de esfera a una temperatura de aproximadamente 150°C a aproximadamente 300°C, o de aproximadamente 180°C a aproximadamente 200°C, y a presiones de aproximadamente 30 a aproximadamente 1.000 psi (aproximadamente 206 kPa a aproximadamente 69 MPa), o de aproximadamente 600 a aproximadamente 850 psi (aproximadamente 4,14 MPa a aproximadamente 6,9 MPa). El tiempo de residencia en dicho proceso es de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 minutos, o de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 minutos. Se alimentan continuamente al reactor etileno, disolvente, catalizador y opcionalmente uno o más comonomeros. Los catalizadores ejemplarizantes en estas realizaciones incluyen, pero no se limitan a, catalizadores Ziegler-Natta. Los ejemplos de disolventes incluyen, pero no se limitan a, isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes están disponibles comercialmente con el nombre ISOPAR E (ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas). La mezcla resultante de copolímero de etileno/alfa-olefina y disolvente se retira luego del reactor y se aísla el polímero. El disolvente se recupera típicamente a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambor separador de vapor líquido, y se recicla nuevamente al sistema de polimerización.

Un sistema catalítico multiconstituyente ejemplarizante puede incluir una composición catalizadora de Ziegler-Natta que incluye un procatalizador que contiene magnesio y titanio y un cocatalizador. El procatalizador puede comprender, por ejemplo, el producto de reacción de dicloruro de magnesio, un dihaluro de alquilaluminio y un alcóxido de titanio. Los cocatalizadores, que son agentes reductores, pueden comprender compuestos de aluminio, pero son posibles compuestos de litio, sodio y potasio, metales alcalinotérreos así como compuestos de otros metales térreos distintos del aluminio. Los compuestos pueden ser compuestos de hidruro, organometálico o haluro. En algunas realizaciones, los cocatalizadores se pueden seleccionar del grupo que comprende trialkilos de Al, alquilhaluros de Al, alcóxidos de Al y alcoxihaluros de Al. En otras realizaciones, se utilizan alquilos de Al y cloruros de Al. En realizaciones adicionales, pueden usarse trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio y cloruro de diisobutilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio.

En algunas realizaciones, el procatalizador puede ser un catalizador Ziegler-Natta basado en titanio, tal como, por ejemplo, un catalizador Ziegler-Natta basado en titanio soportado sobre  $MgCl_2$  caracterizado por una relación de Ti:Mg entre 1,0:40 a 5,0:40, o una relación de Ti:Mg de 1,0:40 a 3,0:40, y el cocatalizador puede ser un trietilaluminio. En algunas realizaciones, la relación Ti:Mg puede ser de 1,0:40. En otras realizaciones, la relación Ti:Mg puede ser 3,0:40. Los componentes procatalizador y cocatalizador pueden ponerse en contacto antes de entrar en el reactor o en el reactor. La relación en moles Al:Ti de componente cocatalizador a componente procatalizador puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 15:1, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 9:1 o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1. Pueden incorporarse trazas de impurezas, por ejemplo, residuos de catalizador, en y/o dentro de un polímero.

Otros sistemas de catalizadores que pueden usarse para formar la composición de interpolímero de etileno/a-olefina descrita en este documento incluyen catalizadores de metaloceno, catalizadores de geometría restringida ("catalizador

CGC"), tales como los descritos en la patente de EE.UU. n° 5.272.236, patente de EE.UU. n° 5.278.272, patente de EE.UU. n° 6.812.289, y documento WO 93/08221, así como "catalizadores bis-CP" de metalloceno.

Polímero funcionalizado basado en etileno

5 Como se usa en este documento, la expresión "polímero basado en etileno funcionalizado" se refiere a un polímero basado en etileno que comprende al menos un grupo químico (sustituyente químico), unido por un enlace covalente, y cuyo grupo comprende al menos un heteroátomo. La expresión "polímero basado en etileno" se refiere a un polímero que contiene más del 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (en función de la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero. Un heteroátomo se define como un átomo que no es carbono ni hidrógeno. Los heteroátomos comunes incluyen, pero no se limitan a, oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo.

10 En realizaciones de la presente, la mezcla puede comprender de 0,1 a 15% en peso del polímero basado en etileno funcionalizado. Todos los valores y subintervalos individuales se incluyen y divulgan en este documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la mezcla puede comprender desde un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,7, 0,8, 1,0, 1,2, 1,5, 1,7, 1,9, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5, 9,0, 9,5 o 10,0% en peso hasta un límite superior de 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5, 9,0, 9,5, 10,0, 10,5, 11,0, 11,5, 12,0, 12,5, 13,0, 13,5, 14,0, 14,5 o 15,0% en peso del polímero basado en etileno funcionalizado. En otras realizaciones, la mezcla puede comprender de 1,0 a 15% en peso, de 1,0 a 12,0% en peso o de 2,0 a 12,0% en peso del polímero basado en etileno funcionalizado. En realizaciones adicionales, la mezcla puede comprender de 0,1 a 10% en peso, de 0,1 a 9,0% en peso, de 0,1 a 8,0% en peso, de 0,1 a 7,0% en peso, de 0,1 a 6,0% en peso, de 0,5 a 6,0% en peso, de 0,5 a 5,0% en peso, o de 1,0 a 5,0% en peso del polímero basado en etileno funcionalizado.

15 En las realizaciones de la presente invención, el polímero basado en etileno funcionalizado puede ser un homopolímero basado en etileno funcionalizado o un interpolímero de etileno funcionalizado. En algunas realizaciones, el polímero basado en etileno funcionalizado es un homopolímero de etileno funcionalizado. En otras realizaciones, el polímero basado en etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno funcionalizado. En realizaciones adicionales, el polímero basado en etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. Incluso en realizaciones adicionales, el polímero basado en etileno funcionalizado es un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. Las alfa-olefinas adecuadas pueden incluir alfa-olefinas C3-C8 y, además, en algunas realizaciones, la alfa-olefina puede ser propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno

20 En realizaciones de la presente invención, el polímero basado en etileno, que es el polímero base del polímero basado en etileno funcionalizado, puede ser un interpolímero de etileno/a-olefina lineal homogéneamente ramificado, un copolímero de etileno/a-olefina lineal homogéneamente ramificado, un interpolímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado, o un copolímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado. Las alfa-olefinas adecuadas se describen en el presente documento. En algunas realizaciones, el polímero base del polímero basado en etileno funcionalizado puede ser un interpolímero de etileno/alfa-olefina sustancialmente lineal homogéneamente ramificado o un copolímero de etileno/alfa-olefina sustancialmente lineal homogéneamente ramificado. En otras realizaciones, el polímero base del polímero basado en etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina lineal homogéneamente ramificado o un copolímero de etileno/alfa-olefina lineal homogéneamente ramificado. El término "homogéneo" y la expresión "homogéneamente ramificado" como se usan en referencia a un interpolímero o copolímero de etileno/alfa-olefina se refieren a que el comonómero de alfa-olefina se distribuye aleatoriamente dentro de una molécula de polímero dada, y todas las moléculas de polímero tienen la misma o sustancialmente la misma relación de comonómero a etileno.

25 Los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados son polímeros de etileno, que carecen de ramificación de cadena larga, pero tienen ramificaciones de cadena corta, derivadas del comonómero polimerizado en el interpolímero, y que se distribuyen homogéneamente, tanto dentro de la misma cadena de polímero como entre diferentes cadenas de polímero. Estos interpolímeros de etileno/a-olefina tienen una cadena principal polimérica lineal, ramificación de cadena larga no medible y una distribución de peso molecular estrecha. Esta clase de polímeros es descrita, por ejemplo, por Elston en la patente de EE.UU. n° 3.645.992, y los procesos posteriores para producir dichos polímeros, por ejemplo, usando catalizadores de bis-metalloceno, se han desarrollado, como se muestra, por ejemplo, en el documento EP 0 129 368; documento EP 0 260 999; patente de EE.UU. n° 4.701.432; patente de EE.UU. n° 4.937.301; patente de EE.UU. n° 4.935.397; patente de EE.UU. n° 5.055.438; y documento WO 90/07526. Como se analizó, los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados carecen de ramificación de cadena larga (no medible), tal como es el caso de los polímeros de polietileno lineal de baja densidad o los polímeros de polietileno lineal de alta densidad. Los ejemplos comerciales de interpolímeros de etileno/α-olefina lineales homogéneamente ramificados incluyen polímeros TAFMER™ de Mitsui Chemical Company y polímeros EXACT™ de ExxonMobil Chemical Company.

30 Los interpolímeros de etileno/α-olefina sustancialmente lineales tienen ramificaciones de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga tienen la misma distribución de comonómeros que la cadena principal del polímero y pueden tener aproximadamente la misma longitud que la longitud de la cadena principal del polímero. Por "sustancialmente lineal" se entiende un polímero que está sustituido, en promedio, con "0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos" a "3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos". En contraste con "polímero de

etileno sustancialmente lineal", "polímero de etileno lineal" significa que el polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, es decir, el polímero está sustituido con un promedio de menos de 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos. La longitud de una ramificación de cadena larga es mayor que la longitud de carbono de una ramificación de cadena corta, formada a partir de la incorporación de un comonomero en la cadena principal del polímero. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. n.ºs 5.272.236; 5.278.272. Los ejemplos comerciales de interpolímeros de etileno/a-olefina sustancialmente lineales incluyen los polímeros AFFINITY™ de The Dow Chemical Company.

Los interpolímeros de etileno/a-olefina sustancialmente lineales forman una clase única de polímeros de etileno homogéneamente ramificados. Se diferencian sustancialmente de la clase bien conocida de interpolímeros de etileno/a-olefina lineales homogéneamente ramificados convencionales, como se analizó anteriormente, y, además, no están en la misma clase que los polímeros de etileno lineal heterogéneos convencionales "polimerizados con catalizador Ziegler-Natta" (por ejemplo, polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o polietileno de alta densidad (HDPE), elaborados, por ejemplo, utilizando la técnica descrita por Anderson et al., en la patente de EE.UU. n.º 4.076.698); tampoco pertenecen a la misma clase que los polietilenos altamente ramificados, iniciados por radicales libres, de alta presión, tales como, por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) y copolímeros de etileno acetato de vinilo (EVA).

La ramificación de cadena larga se puede determinar mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) <sup>13</sup>C, y se puede cuantificar mediante el método de Randall (*Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2 y 3), 1989, págs. 285-297). Otros dos métodos son la cromatografía de permeación en gel, junto con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPCLALLS), y la cromatografía de permeación en gel, junto con un detector de viscosímetro 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. y Stockmayer, W.H., *J. Chem. Phys.*, 17, 1301 (1949.) y Rudin, A., *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons, Nueva York (1991) págs. 103-112.

Los ejemplos de grupos químicos adecuados que pueden injertarse sobre el polímero basado en etileno incluyen ácidos y derivados de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, tales como ésteres, anhídridos y sales ácidas. Los ejemplos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, anhídrido maleico, anhídrido tetrahidrofáltico, anhídrido del ácido norborn-5-eno-2,3-dicarboxílico, anhídrido náutico, anhídrido hímico y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, al menos un grupo anhídrido maleico se injerta sobre el polímero basado en etileno.

El polímero basado en etileno funcionalizado puede tener una composición, que comprende al menos un interpolímero de etileno funcionalizado, y en donde el interpolímero de etileno funcionalizado se forma a partir de al menos un compuesto insaturado que contiene al menos un heteroátomo, y en donde el interpolímero de etileno que tiene una viscosidad en masa fundida de menos de 50.000 cP, o como alternativa, menos de 40.000 cP, o como alternativa, menos de 30.000 cP a 350°F (177°C), y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de aproximadamente 1 a 5, o como alternativa de 1,1 a 5, o como alternativa de 1 a 4, o como alternativa de 1 a 3,5, o como alternativa de 1 a 3,5, o como alternativa de 1,1 a 3,5. En una realización, el interpolímero de etileno es un interpolímero de etileno/alfa-olefina. La viscosidad en masa fundida se puede medir de acuerdo con la norma ASTM D1084 a 177°C (350 °F).

El al menos un compuesto insaturado puede ser un compuesto que contiene carbonilo. En algunas realizaciones, el compuesto que contiene carbonilo se selecciona del grupo que consiste en anhídrido maleico, maleato de dibutilo, maleato de dicitclohexilo, maleato de diisobutilo, maleato de dioctadecilo, N-fenilmaleimida, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidrofáltico, anhídrido bromomaléico, anhídrido cloromaléico, anhídrido náutico, anhídrido metilnático, anhídrido alqueniilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, dietilfumarato, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ésteres de los mismos, imidas de los mismos, sales de los mismos y aductos de Diels-Alder de los mismos. En otras realizaciones, el compuesto insaturado es un anhídrido, tal como anhídrido maleico.

En algunas realizaciones, el interpolímero de etileno funcionalizado tiene una viscosidad en masa fundida a 350°F (177°C) de menos de 50.000 cP (1 cP = 1 mPa·s), o como alternativa menos de 40.000 cP, o como alternativa menos de 30.000 cP, o como alternativa menos de 20.000 cP. En una o más realizaciones de la presente invención, el interpolímero de etileno funcionalizado tiene una viscosidad en masa fundida a 350°F (177 °C) mayor que 2.000 cP, o como alternativa mayor que 3.000 cP, o como alternativa mayor que 4.000 cP. En una o más realizaciones de la presente invención, el interpolímero de etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado.

En otras realizaciones, el interpolímero de etileno, por ejemplo, un interpolímero de etileno/alfa-olefina, tiene una viscosidad en masa fundida a 350°F (177°C) de menos de 20.000 cP, y cuando está funcionalizado, el interpolímero de etileno funcionalizado, por ejemplo, un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, tiene una viscosidad en masa fundida a 350°F (177°C) de menos de 25.000 cP. En realizaciones adicionales, el interpolímero de etileno, por ejemplo, un interpolímero de etileno/alfa-olefina, y cuando está funcionalizado, el interpolímero de etileno funcionalizado, por ejemplo, un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, cada uno tiene, independientemente, una viscosidad en masa fundida a 350°F (177°C) mayor que 2.000 cP, o como alternativa mayor que 3.000 cP, o como alternativa mayor que 4.000 cP.

En realizaciones adicionales, el interpolímero de etileno, por ejemplo, un interpolímero de etileno/alfa-olefina, tiene una viscosidad en masa fundida a 350°F (177°C) menor que 15.000 cP, y cuando se funcionaliza, el interpolímero de etileno funcionalizado, por ejemplo, un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, tiene una viscosidad en masa fundida a 350°F (177°C) menor que 20.000 cP. En una realización adicional, el interpolímero de etileno, por ejemplo, un interpolímero de etileno/alfa-olefina, y cuando está funcionalizado, el interpolímero de etileno funcionalizado, por ejemplo, un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, cada uno tiene, independientemente, una viscosidad en masa fundida a 350°F (177°C) mayor que 2.000 cP, o como alternativa mayor que 3.000 cP, o como alternativa mayor que 4.000 cP.

El polímero basado en etileno funcionalizado se injerta con ácidos y derivados de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, tales como ésteres, anhídridos y sales ácidas a una concentración de 0,05 a 6,0 por ciento en peso, en función del peso del polímero basado en etileno funcionalizado (o polietileno). Todos los valores individuales y subintervalos de 0,05 a 6,0 por ciento en peso se incluyen y describen en este documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la concentración de injerto puede variar desde un límite inferior de 0,05, 0,07, 0,10, 0,30, 0,50, 0,60, 0,70, 0,75, 0,80, 0,90, 1,0 o 1,10 hasta un límite superior de 1,0, 1,10, 1,20, 1,50, 1,70, 1,90, 2,0, 2,50, 3,0, 3,50, 4,0, 4,50, 5,0, 5,50 o 6,0 por ciento en peso, en función del peso del polímero basado en etileno funcionalizado (o polietileno). En otras realizaciones, la concentración de injerto puede variar de 0,10 a 2,0 por ciento en peso, en función del peso del polímero basado en etileno funcionalizado (o polietileno). En realizaciones adicionales, la concentración de injerto puede variar de 0,30 a 1,90 por ciento en peso, en función del peso del polímero basado en etileno funcionalizado (o polietileno). Incluso en realizaciones adicionales, la concentración de injerto puede variar de 0,50 a 1,50 por ciento en peso, en función del peso del polímero basado en etileno funcionalizado (o polietileno). Incluso en realizaciones adicionales, la concentración de injerto puede variar de 0,75 a 1,50 por ciento en peso, en función del peso del polímero basado en etileno funcionalizado (o polietileno).

En algunas realizaciones, el polímero basado en etileno funcionalizado comprende una funcionalidad injertada con MAH, es decir, es un polietileno injertado con anhídrido maleico. La concentración de injerto de MAH puede ser de 0,05 a 6,0 por ciento en peso, en función del peso del polímero basado en etileno funcionalizado (o polietileno). Todos los valores individuales y subintervalos de 0,05 a 6,0 por ciento en peso se incluyen y describen en este documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la concentración de injerto MAH puede variar desde un límite inferior de 0,05, 0,07, 0,10, 0,30, 0,50, 0,60, 0,70, 0,75, 0,80, 0,90, 1,0 o 1,10 hasta un límite superior de 1,0, 1,10, 1,20, 1,50, 1,70, 1,90, 2,0, 2,50, 3,0, 3,50, 4,0, 4,50, 5,0, 5,50 o 6,0 por ciento en peso, en función del peso del polímero basado en etileno funcionalizado (o polietileno). En otras realizaciones, la concentración de injerto de MAH puede variar de 0,10 a 2,0 por ciento en peso, en función del peso del polímero basado en etileno funcionalizado (o polietileno). En realizaciones adicionales, la concentración de injerto de MAH puede variar de 0,30 a 1,90 por ciento en peso, en función del peso del polímero basado en etileno funcionalizado (o polietileno). Incluso en realizaciones adicionales, la concentración de injerto de MAH puede variar de 0,50 a 1,50 por ciento en peso, en función del peso del polímero basado en etileno funcionalizado (o polietileno). Incluso en realizaciones adicionales, la concentración de injerto de MAH puede variar de 0,75 a 1,50 por ciento en peso, en función del peso del polímero basado en etileno funcionalizado (o polietileno).

En las realizaciones de la presente invención, la mezcla puede comprender de 0,1 a 15% en peso del polietileno injertado con anhídrido maleico. Todos los valores y subintervalos individuales se incluyen y divulgan en este documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la mezcla puede comprender desde un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,7, 0,8, 1,0, 1,2, 1,5, 1,7, 1,9, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5, 9,0, 9,5 o 10,0% en peso hasta un límite superior de 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5, 9,0, 9,5, 10,0, 10,5, 11,0, 11,5, 12,0, 12,5, 13,0, 13,5, 14,0, 14,5 o 15,0% en peso del polietileno injertado con anhídrido maleico. En otras realizaciones, la mezcla puede comprender de 1,0 a 15% en peso, de 1,0 a 12,0% en peso o de 2,0 a 12,0% en peso del polietileno injertado con anhídrido maleico. En realizaciones adicionales, la mezcla puede comprender de 0,1 a 10% en peso, de 0,1 a 9,0% en peso, de 0,1 a 8,0% en peso, de 0,1 a 7,0% en peso, de 0,1 a 6,0% en peso, de 0,5 a 6,0% en peso, de 0,5 a 5,0% en peso, o de 1,0 a 5,0% en peso del polietileno injertado con anhídrido maleico.

En algunas realizaciones, el polímero basado en etileno funcionalizado puede tener una densidad de 0,855 a 0,960 g/cm<sup>3</sup>. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,855 a 0,960 g/cm<sup>3</sup> se incluyen y describen en este documento. Por ejemplo, el polímero basado en etileno funcionalizado puede tener una densidad desde un límite inferior de 0,855, 0,860, 0,865, 0,875, 0,885, 0,890, 0,895, 0,900, 0,905, 0,910, 0,915 o 0,920 g/cm<sup>3</sup> hasta un límite superior de 0,875, 0,880, 0,890, 0,900, 0,910, 0,920, 0,930, 0,940, 0,950 o 0,960 g/cm<sup>3</sup>. En otras realizaciones, el polímero basado en etileno funcionalizado puede tener una densidad de 0,855 a 0,900 g/cm<sup>3</sup>, de 0,855 a 0,875 g/cm<sup>3</sup>, de 0,875 a 0,900 g/cm<sup>3</sup> o de 0,865 a 0,885 g/cm<sup>3</sup>. En realizaciones adicionales, el polímero basado en etileno funcionalizado puede tener una densidad de 0,860 a 0,910 g/cm<sup>3</sup>, de 0,865 a 0,895 g/cm<sup>3</sup>, de 0,865 a 0,890 g/cm<sup>3</sup> o de 0,865 a 0,885 g/cm<sup>3</sup>. La densidad se determina de acuerdo con la norma ASTM D-792.

En algunas realizaciones, el polietileno injertado con anhídrido maleico puede tener una densidad de 0,855 a 0,960 g/cm<sup>3</sup>. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,855 a 0,960 g/cm<sup>3</sup> se incluyen y describen en este documento. Por ejemplo, el polietileno injertado con anhídrido maleico puede tener una densidad desde un límite inferior de 0,855, 0,860, 0,865, 0,875, 0,885, 0,890, 0,895, 0,900, 0,905, 0,910, 0,915 o 0,920 g/cm<sup>3</sup> hasta un límite superior de 0,875, 0,880, 0,890, 0,900, 0,910, 0,920, 0,930, 0,940, 0,950 o 0,960 g/cm<sup>3</sup>. En otras realizaciones, el polietileno injertado con anhídrido maleico puede tener una densidad de 0,855 a 0,900 g/cm<sup>3</sup>, de 0,855 a 0,875 g/cm<sup>3</sup>, de 0,875 a 0,900 g/cm<sup>3</sup> o de 0,865 a 0,885 g/cm<sup>3</sup>. En realizaciones adicionales, el polietileno injertado con anhídrido

maleico puede tener una densidad de 0,860 a 0,910 g/cm<sup>3</sup>, de 0,865 a 0,895 g/cm<sup>3</sup>, de 0,865 a 0,890 g/cm<sup>3</sup> o de 0,865 a 0,885 g/cm<sup>3</sup>. La densidad se determina de acuerdo con la norma ASTM D-792.

5 En algunas realizaciones, el polímero basado en etileno funcionalizado puede tener un índice de fluidez en masa fundida, I<sub>2</sub>, (a 2,16 kg/190°C) de 0,1 g/10 min a 50 g/10 min, de 0,5 g/10 min a 20 g/10 min, de 1,0 g/10 min a 10 g/10 min, o de 1,0 g/10 min a 8,0 g/10 min. En otras realizaciones, el polímero basado en etileno funcionalizado puede tener un índice de fluidez en masa fundida, I<sub>2</sub>, (a 2,16 kg/190°C) de 0,1 g/10 min a 20 g/10 min, de 0,5 g/10 min a 10 g/10 min, o de 1,0 g/10 min a 10 g/10 min. En otras realizaciones, el polímero basado en etileno funcionalizado puede tener un índice de fluidez en masa fundida, I<sub>2</sub>, (a 2,16 kg/190°C) de 1,0 a 20 g/10 min, de 1,0 a 15 g/10 min, de 1,0 a 12 g/10 min, de 1,0 a 8 g/10 min, de 1,0 a 6 g/10 min, o de 1,0 a 5 g/10 min. En algunas realizaciones, el polímero basado en etileno funcionalizado puede tener una relación de índices de fluidez en masa fundida, I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub> de 1 a 10, de 1 a 8, de 1 a 5 o de 1 a 3. El índice de fluidez en masa fundida, o I<sub>2</sub>, se determina según la norma ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg. El índice de fluidez en masa fundida, o I<sub>21</sub>, se determina según la norma ASTM D1238 a 190°C, 21,6 kg.

15 En algunas realizaciones, el polietileno injertado con anhídrido maleico puede tener un índice de fluidez en masa fundida, I<sub>2</sub>, (a 2,16 kg/190°C) de 0,1 g/10 min a 50 g/10 min, de 0,5 g/10 min a 20 g/10 min, de 1,0 g/10 min a 10 g/10 min, o de 1,0 g/10 min a 8,0 g/10 min. En otras realizaciones, el polietileno injertado con anhídrido maleico puede tener un índice de fluidez en masa fundida, I<sub>2</sub>, (a 2,16 kg/190°C) de 0,1 g/10 min a 20 g/10 min, de 0,5 g/10 min a 10 g/10 min, o de 1,0 g/10 min a 10 g/10 min. En realizaciones adicionales, el polietileno injertado con anhídrido maleico puede tener un índice de fluidez en masa fundida, I<sub>2</sub>, (a 2,16 kg/190°C) de 1,0 a 20 g/10 min, de 1,0 a 15 g/10 min, de 1,0 a 12 g/10 min, de 1,0 a 8 g/10 min, de 1,0 a 6 g/10 min, o de 1,0 a 5 g/10 min. En algunas realizaciones, el polietileno injertado con anhídrido maleico puede tener una relación de índices de fluidez en masa fundida, I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub> de 1 a 10, de 1 a 8, de 1 a 5 o de 1 a 3. El índice de fluidez en masa fundida, o I<sub>2</sub>, se determina según la norma ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg. El índice de fluidez en masa fundida, o I<sub>21</sub>, se determina según la norma ASTM D1238 a 190°C, 21,6 kg.

25 En algunas realizaciones, el polímero basado en etileno funcionalizado puede tener una distribución de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) mayor que o igual a 1,1, o mayor que o igual a 1,2, o mayor que o igual a 1,5, o mayor que o igual a 1,7, según lo determinado por GPC. En otras realizaciones, el polímero basado en etileno funcionalizado puede tener una distribución de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) menor que o igual a 4,0, o menor que o igual a 3,5, o menor que o igual a 2,5, o menor que o igual a 2,1, según lo determinado por GPC. En realizaciones adicionales, el polímero basado en etileno funcionalizado puede tener una distribución de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) de 1,5 a 3,5, de 1,5 a 3,0, de 1,8 a 3,0, de 2,0 a 3,0, de 2,0 a 2,8 o de 2,0 a 2,5, según lo determinado por GPC.

30 En algunas realizaciones, el polietileno injertado con anhídrido maleico puede tener una distribución de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) mayor que o igual a 1,1, o mayor que o igual a 1,2, o mayor que o igual a 1,5, o mayor que o igual a 1,7, según lo determinado por GPC. En otras realizaciones, el polietileno injertado con anhídrido maleico puede tener una distribución de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) menor que o igual a 4,0, o menor que o igual a 3,5, o menor que o igual a 2,5, o menor que o igual a 2,1, según lo determinado por GPC. En realizaciones adicionales, el polietileno injertado con anhídrido maleico puede tener una distribución de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) de 1,5 a 3,5, de 1,5 a 3,0, de 1,8 a 3,0, de 2,0 a 3,0, de 2,0 a 2,8 o de 2,0 a 2,5, según lo determinado por GPC.

40 Los polímeros basados en olefinas funcionalizadas comerciales adecuados incluyen los polímeros funcionales AMPLIFY™ GR y TY (por ejemplo, AMPLIFY™ TY 1052H) disponibles de The Dow Chemical Company o polímeros funcionales RETAIN™ (por ejemplo, RETAIN™ 3000) disponibles de The Dow Chemical Company. Polímeros basados en olefinas funcionalizadas adicionales se describen en el documento de EE.UU. publicado 2005/718184. El polímero basado en etileno funcionalizado puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en el presente documento.

#### Carga inorgánica

45 La mezcla comprende de 3 a 20% en peso de una carga inorgánica. Todos los valores y subintervalos individuales se incluyen y divulgan en este documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la mezcla puede comprender desde un límite inferior desde 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 12%, 15% hasta un límite superior de 8%, 9%, 10%, 11%, 12%, 13%, 14%, 15%, 16%, 17%, 18%, 19% o 20%, en peso de la mezcla. En otras realizaciones, la mezcla puede comprender de 3 a 19% en peso, de 3 a 18% en peso, de 3 a 16% en peso, de 3 a 15% en peso, de 4 a 15% en peso, o de 5 a 15% en peso de una carga inorgánica. En realizaciones adicionales, la mezcla puede comprender de 5 a 20% en peso, de 5 a 18% en peso, de 5 a 16% en peso, de 6 a 15% en peso, de 7 a 15% en peso, o de 7 a 12% en peso de una carga inorgánica.

55 Ejemplos de cargas inorgánicas adecuadas que se pueden emplear en la preparación de la mezcla pueden incluir talco, mica y elementos adicionales de la familia de minerales arcillosos tales como montmorillonita, hectorita, caolinita, dickita, nacrita, halloysita, saponita, nontronita, beidelita, volhonskoita, sauconita, magadiita, medmontita, keniaita, vermiculita, serpentininas, cloritas, paligorskita, kulkeita, alietita, sepiolita, alofano e imogolita. Pueden usarse elementos de origen natural de la familia de minerales de arcilla o elementos sintéticos de la familia de minerales de arcilla.

Los materiales de óxido de metal, carbonato de metal o hidróxido de metal también se pueden usar como cargas inorgánicas. Dichos materiales pueden incluir, por ejemplo, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de circonio,

óxido de titanio, óxido de manganeso, óxido de hierro, óxido de aluminio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de circonio, hidróxido de aluminio, hidróxido de manganeso, hidróxido de hierro, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de manganeso, carbonato de hierro o carbonato de circonio.

5 Los materiales de nitruro metálico, carburo metálico y boruro metálico tales como nitruro de aluminio, nitruro de silicio, nitruro de hierro, carburo de silicio, carburo de manganeso, carburo de hierro, boruro de hierro, boruro de aluminio, boruro de manganeso u otros materiales utilizados en la preparación de materiales cerámicos también pueden utilizarse en la preparación de la mezcla. También se pueden usar como cargas inorgánicas óxido de aluminio o hidróxido de aluminio tales como gibbsita, bayerita, nordstrandita, boehmita, diáspora y corindón. También se pueden emplear mezclas de uno o más de los materiales anteriores.

10 En algunas realizaciones, la carga inorgánica comprende carbonato cálcico, talco, sílice, mica o caolín, o combinaciones de los mismos. El diámetro medio de partícula de la carga inorgánica es de 0,1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ . Todos los valores y subintervalos individuales se incluyen y divulgan en este documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el diámetro medio de partícula de la carga inorgánica puede ser de 0,1  $\mu\text{m}$  a 90  $\mu\text{m}$ , de 0,1  $\mu\text{m}$  a 85  $\mu\text{m}$ ,  
15 de 0,1  $\mu\text{m}$  a 80  $\mu\text{m}$ , de 0,1  $\mu\text{m}$  a 75  $\mu\text{m}$ , de 0,1  $\mu\text{m}$  a 70  $\mu\text{m}$ , de 0,1  $\mu\text{m}$  a 65  $\mu\text{m}$ , de 0,1  $\mu\text{m}$  a 60  $\mu\text{m}$ , de 0,1  $\mu\text{m}$  a 55  $\mu\text{m}$ , o de 0,1  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ . En otras realizaciones, el diámetro medio de partícula de la carga inorgánica puede ser de 0,5  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , de 0,5  $\mu\text{m}$  a 90  $\mu\text{m}$ , de 0,5  $\mu\text{m}$  a 80  $\mu\text{m}$ , de 1  $\mu\text{m}$  a 75  $\mu\text{m}$ , de 1  $\mu\text{m}$  a 70  $\mu\text{m}$ , de 1  $\mu\text{m}$  a 65  $\mu\text{m}$ , de 1  $\mu\text{m}$  a 60  $\mu\text{m}$ , de 1  $\mu\text{m}$  a 55  $\mu\text{m}$ , de 1  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ , o de 5  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ .

#### Aditivos opcionales

20 La mezcla puede comprender además uno o más aditivos. Los ejemplos de aditivos adecuados pueden incluir, entre otros, antioxidantes, absorbentes ultravioleta, agentes antiestáticos, agentes humectantes, pigmentos, modificadores de la viscosidad, agentes antibloqueo, agentes de liberación, modificadores del coeficiente de fricción (COF), partículas de calentamiento por inducción, modificadores del mal olor/absorbentes y cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, la mezcla comprende además uno o más polímeros adicionales. Los polímeros adicionales incluyen, pero no se limitan a, polímeros basados en etileno y polipropileno como se describe a continuación. Los polímeros basados en etileno adecuados pueden incluir LDPE, LLDPE, MDPE o HDPE, todos los cuales se describen con más detalle a continuación. En realizaciones de la presente invención, la mezcla puede comprender un copolímero de etileno/alfa-olefina y, opcionalmente, la mezcla comprende además un polietileno de baja densidad. En algunas realizaciones, la mezcla puede comprender un copolímero de etileno/alfa-olefina y un polietileno de baja densidad. En otras realizaciones, la mezcla puede comprender un copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad de  
25 0,915 a 0,935  $\text{g/cm}^3$  y/o un índice de fluidez en masa fundida, I2, de 0,1 a 5  $\text{g}/10 \text{ min}$  (190°C y 2,16 kg) y, opcionalmente, la mezcla comprende además un polietileno de baja densidad. En otras realizaciones, la mezcla puede comprender un copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad de 0,915 a 0,935  $\text{g/cm}^3$  y/o un índice de fluidez en masa fundida, I2, de 0,1 a 5  $\text{g}/10 \text{ min}$  (190°C y 2,16 kg) y un polietileno de baja densidad. Incluso en realizaciones adicionales, la mezcla puede comprender copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad de  
30 0,935 a 0,965  $\text{g/cm}^3$  y/o un índice de fluidez en masa fundida, I2, de 0,1 a 5  $\text{g}/10 \text{ min}$  (190°C y 2,16 kg) y, opcionalmente, la mezcla comprende además un polietileno de baja densidad. Incluso en realizaciones adicionales, la mezcla puede comprender copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad de 0,935 a 0,965  $\text{g/cm}^3$  y/o un índice de fluidez en masa fundida, I2, de 0,1 a 5  $\text{g}/10 \text{ min}$  (190°C y 2,16 kg) y un polietileno de baja densidad.

#### Películas protectoras multicapa

40 También se describen en las realizaciones del presente documento películas protectoras multicapa que comprenden una capa adhesiva, una capa desprendible y una capa central colocada entre la capa adhesiva y la capa desprendible. La relación de espesores de las dos capas exteriores con respecto a la capa central puede ser cualquier relación adecuada para mantener las propiedades ópticas y/o físicas de la película protectora. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la relación de espesor de la capa adhesiva y la capa desprendible con respecto a la capa central puede  
45 ser de 1:10 a 1:1, de 1:5 a 1:1 o de 1:4 a 1:1. La relación de espesor de la capa adhesiva y la capa desprendible con respecto a la capa central también se puede recoger en porcentajes. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la capa central comprende desde aproximadamente 50% en peso hasta aproximadamente 95% en peso del espesor total de la película. En otras realizaciones, la capa central comprende desde aproximadamente 60% en peso hasta aproximadamente 90% en peso del espesor total de la película. En realizaciones adicionales, la capa central comprende desde aproximadamente 65% en peso hasta aproximadamente 85% en peso del espesor total de la película. La capa adhesiva y la capa desprendible pueden tener un espesor igual o, alternativamente, pueden tener un espesor desigual.

#### Capa central

55 La capa central puede tener un espesor de 5 a 200 micrómetros. Todos los valores y subintervalos individuales de 5 a 200 micrómetros se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, la capa central puede tener un espesor desde un límite inferior de 5, 10, 15, 20 o 25 micrómetros hasta un límite superior de 150, 125, 100, 75, 50, 45, 40, 35 o 30 micrómetros. En algunas realizaciones, la capa central puede tener un espesor de 5 a 150 micrómetros. En otras realizaciones, la capa central puede tener un espesor de 5 a 50 micrómetros. En otras formas de realización,

la capa central puede tener un espesor de 5 a 35 micrómetros.

La capa central puede comprender polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP) o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la capa central comprende un MDPE. En algunas realizaciones, la capa central comprende un HDPE. En otras realizaciones, la capa central comprende un LLDPE. En otras formas de realización, la capa central comprende PP. Incluso en realizaciones adicionales, la capa central comprende una combinación de dos o más de LDPE, LLDPE, MDPE, HDPE o PP.

"LDPE" también puede denominarse "polímero de etileno de alta presión" o "polietileno altamente ramificado" e incluye polímeros que están parcial o totalmente homopolimerizados o copolimerizados en reactores autoclave o tubular a presiones superiores a 14.500 psi (100 MPa) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n° 4.599.392). El proceso da como resultado una arquitectura de polímero caracterizada por muchas ramificaciones de cadena larga, incluida ramificación sobre ramificaciones. Las resinas de LDPE normalmente tienen una densidad en el intervalo de 0,916 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>. Ejemplos de resinas de LDPE incluyen las resinas de la serie ExxonMobil LD y la serie de resinas LDPE disponibles en Dow Chemical.

"LLDPE" se refiere a resinas de baja densidad tanto lineales como sustancialmente lineales que tienen una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,855 g/cm<sup>3</sup> hasta aproximadamente 0,925 g/cm<sup>3</sup>. El "LLDPE" se puede preparar usando catalizadores de cromo, Ziegler-Natta, metalloceno, geometría restringida o sitio único. El término "LLDPE" incluye znLLDPE, uLLDPE y mLLDPE. "znLLDPE" se refiere a polietileno lineal elaborado usando catalizadores de Ziegler-Natta o cromo y típicamente tiene una densidad de aproximadamente 0,912 a aproximadamente 0,925 y una distribución de peso molecular mayor que aproximadamente 2,5, "uLLDPE" o "polietileno lineal de densidad ultra baja" se refiere a polietileno lineal elaborado con catalizadores de cromo o Ziegler-Natta y que normalmente tiene una densidad menor que 0,912 g/cm<sup>3</sup> y una distribución de peso molecular ("MWD") mayor que 2,5, y "mLLDPE" se refiere a LLDPE elaborado usando catalizadores de metalloceno, geometría restringida o sitio único y típicamente tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,855 a 0,925 g/cm<sup>3</sup> y una distribución de peso molecular ("MWD") en el intervalo de 1,5 a 8,0.

"MDPE" se refiere a polietileno lineal que tiene una densidad en el intervalo de más de 0,925 g/cm<sup>3</sup> hasta aproximadamente 0,940 g/cm<sup>3</sup> y normalmente tiene una distribución de peso molecular ("MWD") mayor que 2,5. El "MDPE" se fabrica típicamente usando catalizadores de cromo o Ziegler-Natta o usando catalizadores de metalloceno, geometría restringida o sitio único. "HDPE" se refiere a polietileno lineal que tiene una densidad en el intervalo mayor que o igual a 0,940 g/cm<sup>3</sup> y normalmente tiene una distribución de peso molecular ("MWD") superior a 2,5. El "HDPE" se produce típicamente usando catalizadores de cromo o Ziegler-Natta o usando catalizadores de metalloceno, geometría restringida o sitio único.

"Polipropileno" se refiere a polímeros que comprenden más del 50%, en peso, de unidades derivadas de monómero de propileno. Esto incluye polipropileno homopolímero, polipropileno copolímero aleatorio y polipropileno copolímero de impacto. Estos materiales de polipropileno son generalmente conocidos en la técnica. "Polipropileno" también incluye la clase relativamente más nueva de polímeros conocidos como plastómeros o elastómeros basados en propileno ("PBE" de "PBPE"). Estos copolímeros de propileno/alfa-olefina se describen con más detalle en las patentes de EE.UU. n°s 6.960.635 y 6.525.157. Dichos copolímeros de propileno/alfa-olefina están disponibles comercialmente en The Dow Chemical Company, bajo el nombre comercial VERSIFY™, o en ExxonMobil Chemical Company, bajo el nombre comercial VISTAMAXX™.

#### Capa adhesiva

En las realizaciones de la presente invención, la capa adhesiva puede tener un espesor de 0,1 a 100 micrómetros. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,1 a 100 micrómetros se incluyen y describen en este documento. Por ejemplo, la capa adhesiva puede tener un espesor desde un límite inferior de 0,1, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 o 5,0 micrómetros hasta un límite superior de 100, 75, 50, 40, 35, 30, 25, 20, 15 o 10 micrómetros. En algunas realizaciones, la capa adhesiva puede tener un espesor de 0,1 a 50 micrómetros. En otras realizaciones, la capa adhesiva puede tener un espesor de 0,5 a 35 micrómetros. En otras formas de realización, la capa adhesiva puede tener un espesor de 0,5 a 15 micrómetros. Debe entenderse, sin embargo, que el espesor de la capa adhesiva puede variar dependiendo del nivel de adhesividad deseado.

En algunas realizaciones de la presente invención, la capa adhesiva comprende una composición que comprende un copolímero de bloques de etileno/a-olefina, un agente de pegajosidad y, opcionalmente, un aceite. Como se usa en este documento, "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. La composición puede tener una densidad de 0,850 g/cm<sup>3</sup> a 0,910 g/cm<sup>3</sup>. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,850 g/cm<sup>3</sup> a 0,910 g/cm<sup>3</sup> se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición puede tener una densidad de 0,860 g/cm<sup>3</sup> a 0,900 g/cm<sup>3</sup>. En otras realizaciones, la composición puede tener una densidad de 0,870 g/cm<sup>3</sup> a 0,890 g/cm<sup>3</sup>.

En realizaciones de la presente invención, la composición puede tener un índice de fluidez en masa fundida (I<sub>2</sub>) de 1

a 50 (190°C y 2,16 kg). Todos los valores individuales y subintervalos de un índice de fluidez en masa fundida ( $I_2$ ) de 1 a 50 (190°C y 2,16 kg) se incluyen y describen en este documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el índice de fluidez en masa fundida ( $I_2$ ) puede variar de 1 a 40 g/10 min, de 1 a 30 g/10 min, o de 1 a 20 g/10 min. En otras realizaciones, el índice de fluidez en masa fundida ( $I_2$ ) puede variar de 2 a 50 g/10 min, de 3 a 50 g/10 min, de 4 a 50 g/10 min, o de 5 a 50 g/10 min.

En realizaciones de la presente invención, las composiciones pueden tener una relación  $I_{10}/I_2$  de 7,5 a 13. Todos los valores individuales y subintervalos de una relación  $I_{10}/I_2$  de 7,5 a 13 se incluyen y describen en este documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la relación  $I_{10}/I_2$  puede variar de 7,6 a 13, o de 8,0 a 11. En otras realizaciones, la relación  $I_{10}/I_2$  puede variar de 7,7 a 13, de 8,0 a 12 o de 8,2 a 11.

En algunas realizaciones, la composición tiene un índice de fluidez en masa fundida ( $I_2$ ) de 1 a 50 (190°C y 2,16 kg) y una relación  $I_{10}/I_2$  de 7,5 a 13. Todos los valores individuales y subintervalos de un índice de fluidez en masa fundida ( $I_2$ ) de 1 a 50 (190°C y 2,16 kg) y una relación  $I_{10}/I_2$  de 7,5 a 13 se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, la composición puede tener un índice de fluidez en masa fundida ( $I_2$ ) de 2-50, 3-50, 4-50, 5-50, 1-40, 1-30 o 1-20 g/10 min y una relación  $I_{10}/I_2$  de 7,6-13, 7,7-13, 8,0-12, 8,0-11 o 8,2-11.

En realizaciones de la presente invención, la composición puede tener una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de -70°C a -20°C, de -65°C a -30°C, o de -62°C a -40°C, según lo determinado mediante DSC. En realizaciones de la presente invención, la composición puede tener una temperatura de fusión ( $T_m$ ) de 110°C a 130°C, de 112°C a 125°C, o de 115°C a 122°C, según lo determinado mediante DSC. En realizaciones de la presente invención, la composición puede tener una temperatura de cristalización ( $T_c$ ) de 100°C a 120°C, de 102°C a 118°C, o de 104°C a 115°C, según lo determinado mediante DSC. En las realizaciones de la presente invención, la composición puede tener un calor delta de cristalización de 15 J/g a 35 J/g, de 16 J/g a 32 J/g, o de 17 J/g a 30 J/g, según lo determinado mediante DSC.

En realizaciones de la presente invención, la composición puede tener un módulo de almacenamiento ( $G'$  a 25°C) de  $0,4 \times 10^7$  hasta  $3,0 \times 10^7$  dina/cm<sup>2</sup>, desde  $0,5 \times 10^7$  hasta  $2,5 \times 10^7$  dina/cm<sup>2</sup>, o de  $0,5 \times 10^7$  hasta  $2,0 \times 10^7$  dina/cm<sup>2</sup>, según lo determinado mediante DMA.

El copolímero de bloques de etileno/a-olefina puede estar presente en una cantidad mayor que o igual a 50 por ciento en peso, en función del peso de la composición. En algunas realizaciones, el copolímero de bloques de etileno/a-olefina puede estar presente en una cantidad mayor que o igual a 55 por ciento en peso, o mayor que o igual a 60 por ciento en peso, en función del peso de la composición. En otras realizaciones, el copolímero de bloques de etileno/a-olefina puede estar presente en una cantidad de 50 a 95 por ciento en peso, de 60 a 90 por ciento en peso, de 65 a 85 por ciento en peso o de 70 a 85 por ciento en peso, en función del peso de la composición.

El agente de pegajosidad puede estar presente en una cantidad menor que o igual a 40 por ciento en peso, en función del peso de la composición. En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad puede estar presente en una cantidad menor que o igual a 35 por ciento en peso. En otras realizaciones, el agente de pegajosidad puede estar presente en una cantidad de 5 a 30 por ciento en peso, de 7 a 25 por ciento en peso o de 9 a 20 por ciento en peso, en función del peso de la composición. En algunas realizaciones, la cantidad de copolímero de bloques de etileno/ $\alpha$ -olefina, en la composición, es mayor que la cantidad de agente de pegajosidad, en la composición.

#### A. Copolímero de bloque de etileno/ $\alpha$ -olefina

Como se usa en el presente documento, las expresiones "copolímero de bloque de etileno/ $\alpha$ -olefina", "copolímero de bloque de olefina" u "OBC", significan un copolímero de múltiples bloques de etileno/a-olefina, e incluye etileno y uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefinas copolimerizadas en forma polimerizada, caracterizado por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades de monómero polimerizadas, que difieren en propiedades químicas o físicas. Los términos "interpolímero" y "copolímero" pueden usarse indistintamente, en el presente documento, para la expresión copolímero de bloques de etileno/a-olefina, y términos similares analizados en este párrafo. Cuando se hace referencia a cantidades de "etileno" o "comonómero" en el copolímero, se entiende que esto significa unidades polimerizadas del mismo. En algunas realizaciones, el copolímero multibloques se puede representar mediante la siguiente fórmula:



donde n es al menos 1, o un número entero mayor que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 o mayor; "A" representa un bloque o segmento duro; y "B" representa un bloque o segmento blando. En algunas realizaciones, A y B están enlazados de una forma sustancialmente lineal, en oposición a una forma sustancialmente ramificada o sustancialmente en forma de estrella. En otras realizaciones, los bloques A y los bloques B se distribuyen aleatoriamente a lo largo de la cadena de polímero. En otras palabras, los copolímeros de bloque no suelen tener la siguiente estructura:



En otras realizaciones más, los copolímeros de bloques no suelen tener un tercer tipo de bloque, que comprende diferentes comonómeros. En otras realizaciones más, cada bloque A y bloque B tiene monómeros o comonómeros distribuidos sustancialmente al azar dentro del bloque. En otras palabras, ni el bloque A ni el bloque B comprenden

dos o más subsegmentos (o sub-bloques) de composición distinta, como un segmento de punta, que tiene una composición sustancialmente diferente al resto del bloque.

5 El etileno puede comprender la fracción en moles mayoritaria del copolímero de bloques completo, es decir, el etileno comprende al menos el 50 por ciento en moles del polímero completo. En algunas realizaciones, el etileno comprende  
 10 a 60 por ciento en moles, al menos 70 por ciento en moles o al menos 80 por ciento en moles, y el resto sustancial del polímero completo comprende al menos otro comonomero que puede ser una  $\alpha$ -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono. En algunas realizaciones, el copolímero de bloques de olefinas puede comprender de 50% en moles a 90% en moles de etileno, o de 60% en moles a 85% en moles, o de 65% en moles a 80% en moles. Para muchos copolímeros de bloques de etileno/octeno, la composición puede comprender un contenido de etileno superior a 80 por ciento en moles del polímero completo y un contenido de octeno de 10 a 15, o de 15 a 20 por ciento en moles del polímero completo.

15 El copolímero de bloques de olefinas incluye varias cantidades de segmentos "duros" y "blandos". Los segmentos "duros" son bloques de unidades polimerizadas, en las que el etileno está presente en una cantidad superior al 95 por ciento en peso, o superior al 98 por ciento en peso, en función del peso del polímero, hasta el 100 por ciento en peso.  
 20 En otras palabras, el contenido de comonomero (contenido de monómeros distintos del etileno) en los segmentos duros es menos del 5 por ciento en peso, o menos del 2 por ciento en peso en función del peso del polímero, y puede ser tan bajo como cero. En algunas realizaciones, los segmentos duros incluyen todas, o sustancialmente todas, las unidades derivadas de etileno. Los segmentos "blandos" son bloques de unidades polimerizadas en las que el contenido de comonomero (contenido de monómeros distintos del etileno) es superior al 5 por ciento en peso, o superior al 8 por ciento en peso, superior al 10 por ciento en peso o superior al 15 por ciento en peso, en función del peso del polímero. En algunas realizaciones, el contenido de comonomero en los segmentos blandos puede ser mayor del 20 por ciento en peso, mayor del 25 por ciento en peso, mayor del 30 por ciento en peso, mayor del 35 por ciento en peso, mayor del 40 por ciento en peso, mayor del 45 por ciento en peso, mayor más del 50 por ciento en peso, o mayor del 60 por ciento en peso, y puede ser hasta el 100 por ciento en peso.

25 Los segmentos blandos pueden estar presentes en un OBC desde 1 por ciento en peso hasta 99 por ciento en peso del peso total del OBC, o desde 5 por ciento en peso hasta 95 por ciento en peso, desde 10 por ciento en peso hasta 90 por ciento en peso, desde 15 por ciento en peso hasta 85 por ciento en peso, desde 20 por ciento en peso hasta 80 por ciento en peso, desde 25 por ciento en peso hasta 75 por ciento en peso, desde 30 por ciento en peso hasta 70 por ciento en peso, desde 35 por ciento en peso hasta 65 por ciento en peso, desde 40 por ciento en peso hasta 60 por ciento en peso, o desde 45 por ciento en peso a 55 por ciento en peso del peso total del OBC. Por el contrario,  
 30 los segmentos duros pueden estar presentes en intervalos similares. El porcentaje en peso del segmento blando y el porcentaje en peso del segmento duro se pueden calcular basándose en los datos obtenidos de DSC o NMR. Dichos métodos y cálculos se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. nº 7.608.668, titulada " *Ethylene/ $\alpha$ -Olefin Block Interpolymers*", presentada a trámite el 15 de marzo de 2006, a nombre de Colin LP Shan, Lonnie Hazlitt, et al., y concedida a Dow Global Technologies Inc. En particular, los porcentajes en peso de segmento duro y blando y el contenido de comonomero se pueden determinar cómo se describe en la columna 57 a la columna 63 de la patente de EE.UU. nº 7.608.668.

40 El copolímero de bloques de olefinas es un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (denominados "bloques") que se pueden unir de manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas, que se unen más bien de extremo a extremo con respecto a la funcionalidad etilénica polimerizada, que en forma colgante o injertada. En una realización, los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonomero incorporado, densidad, cantidad de cristalinidad, tamaño de cristalito atribuible a un polímero de dicha composición, tipo o grado de tacticidad (isotáctica o sindiotáctica), regio-regularidad o regio-irregularidad, cantidad de ramificación (incluida la ramificación de cadena larga o hiperramificación), homogeneidad o cualquier otra propiedad química o física. En comparación con los interpolímeros de bloque de la técnica anterior, incluidos los interpolímeros producidos por adición secuencial de monómeros, catalizadores fluxionales o técnicas de polimerización aniónica, el presente OBC se caracteriza por distribuciones únicas de polidispersidad polimérica (PDI o Mw/Mn o MWD), distribución de longitud de bloque, y/o distribución del número de bloques, debido, en una realización, al efecto del(de los) agente(s) de transferencia en combinación con múltiples catalizadores usados en su preparación.

50 En algunas realizaciones, el OBC se produce en un proceso continuo y puede poseer un índice de polidispersidad, PDI (o MWD), de 1,7 a 3,5, o de 1,8 a 3, o de 1,8 a 2,5, o de 1,8 a 2,2. Cuando se produce en un proceso por lotes o semi-lotes, el OBC puede poseer un PDI de 1,0 a 3,5, o de 1,3 a 3, o de 1,4 a 2,5, o de 1,4 a 2.

55 Además, el copolímero de bloques de olefinas posee un PDI que se ajusta a una distribución de Schultz-Flory en lugar de una distribución de Poisson. El presente OBC tiene una distribución polidispersa de bloques, así como una distribución polidispersa de tamaños de bloques. Esto da como resultado la formación de productos poliméricos que tienen propiedades físicas mejoradas y distinguibles. Los beneficios teóricos de una distribución polidispersa de bloques se han modelado y analizado previamente en Potemkin, *Physical Review E* (1998) 57 (6), págs. 6902-6912, y Dobrynin, *J. Chem.Phvs.* (1997) 107 (21), págs. 9234-9238. En algunas realizaciones, el presente copolímero de bloques de olefinas posee una distribución más probable de longitudes de bloques.

60 En algunas realizaciones, el copolímero de bloques de olefinas se define por tener:

(A) Mw/Mn de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión, T<sub>m</sub>, en grados Celsius, y una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, donde en los valores numéricos de T<sub>m</sub> y d corresponden a la relación:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2,$$

y/o

- 5 (B) Mw/Mn de 1,7 a 3,5, y se caracteriza por un calor de fusión, ΔH en J/g y una cantidad delta, ΔT, en grados Celsius, definida como la diferencia de temperatura entre el pico DSC más alto y el pico de fraccionamiento por análisis de cristalización ("CRYSTAF") más alto, en donde los valores numéricos de ΔT y ΔH tienen las siguientes relaciones:

$$\Delta T > -0,1299 \Delta H + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ mayor que cero y hasta } 130 \text{ J/g}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ mayor que } 130 \text{ J/g}$$

- 10 en donde el pico CRYSTAF se determina usando al menos 5 por ciento del polímero acumulativo, y si menos del 5 por ciento del polímero tiene un pico CRYSTAF identificable, entonces la temperatura CRYSTAF es de 30°C; y/o

- 15 (C) recuperación elástica, Re, en porcentaje a una deformación del 300 por ciento y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/α-olefina, y tiene una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, en donde los valores numéricos de Re y d cumplen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/α-olefina está sustancialmente libre de fase reticulada:

$$R_e > 1481 - 1629(d);$$

y/o

- 20 (D) tiene una fracción molecular que se eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona con TREF, caracterizada porque la fracción tiene un contenido de comonomero en moles mayor que o igual a la cantidad (- 0,2013) T + 20,07, o, en algunas realizaciones, mayor que o igual a la cantidad (-0,2013) T + 21,07, donde T es el valor numérico de la temperatura de elución máxima de la fracción TREF, medida en °C; y/o

(E) tiene un módulo de almacenamiento a 25°C, G' (25°C) y un módulo de almacenamiento a 100°C, G' (100°C), en donde la relación de G' (25 °C) a G' (100°C) está en el intervalo de 1:1 a 9:1.

El copolímero de bloques de olefinas también puede tener:

- 25 (F) una fracción molecular que se eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando TREF, caracterizada porque la fracción tiene un índice de bloque de al menos 0,5 y hasta 1, y una distribución de peso molecular, Mw/Mn, mayor que 1,3; y/o

- 30 (G) un índice de bloque promedio mayor que cero y hasta 1,0 y una distribución de peso molecular, Mw/Mn mayor que 1,3. Se entiende que el copolímero de bloques de olefinas puede tener una, algunas, todas o cualquier combinación de propiedades (A) - (G). El índice de bloque se puede determinar cómo se describe con detalle en la patente de EE.UU. n° 7.608.668. Los métodos analíticos para determinar las propiedades (A) a (G) se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 7.608.668, col.31, línea 26 hasta col.35, línea 44.

- 35 Los monómeros adecuados para usar en la preparación del presente OBC incluyen etileno y uno o más monómeros polimerizables adicionales distintos del etileno. Ejemplos de comonomeros adecuados incluyen α-olefinas de cadena lineal o ramificada de 3 a 30, o de 3 a 20 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno; cicloolefinas de 3 a 30, o de 3 a 20 átomos de carbono, tales como ciclohexeno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; di y poliolefinas, tales como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etilidenorborneno, vinil norborneno, dicitlopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etiliden-8-metil-1,7-nonadieno y 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno; y 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno, 1,2-difluoroetileno, tetrafluoroetileno y 3,3,3-trifluoro-1-propeno.

- 45 En algunas realizaciones, el copolímero de bloques de etileno/α-olefina tiene una densidad de 0,850 g/cm<sup>3</sup> a 0,900 g/cm<sup>3</sup>, o de 0,855 g/cm<sup>3</sup> a 0,890 g/cm<sup>3</sup> o de 0,860 g/cm<sup>3</sup> a 0,880 g/cm<sup>3</sup>. En algunas realizaciones, el copolímero de bloques de etileno/α-olefina tiene un valor Shore A de 40 a 70, de 45 a 65 o de 50 a 65. En algunas realizaciones, el copolímero de bloques de etileno/α-olefina tiene un índice de fluidez en masa fundida (MI o I<sub>2</sub>) de 0,1 g/10 min a 50 g/10 min, o de 0,3 g/10 min a 30 g/10 min, o de 0,5 g/10 min a 20 g/10 min, medido por la norma ASTM D 1238 (190°C/2,16 kg). En algunas realizaciones, el copolímero de bloques de etileno/α-olefina comprende etileno polimerizado y una α-olefina como los únicos tipos de monómeros. En otras realizaciones, la α-olefina se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En realizaciones adicionales, el copolímero de bloques de etileno/α-olefina excluye el estireno. Incluso en realizaciones adicionales, el copolímero de bloques de etileno/α-olefina es un

copolímero de bloques de etileno/octeno.

Los copolímeros de bloques de etileno/a-olefina se pueden producir mediante un proceso de transferencia de cadena, como se describe en la patente de EE.UU. nº 7.858.706. En particular, los agentes de transferencia de cadena adecuados y la información relacionada se enumeran en la col. 16, línea 39, hasta la col. 19, línea 44. Los catalizadores adecuados se describen en la col. 19, línea 45, hasta la col. 46, línea 19, y los cocatalizadores adecuados en la col. 46, línea 20, hasta la col. 51, línea 28. El proceso se describe en todo el documento, pero particularmente en la col. 51, línea 29, hasta la col. 54, línea 56. El proceso también se describe, por ejemplo, en los siguientes documentos: patentes de EE.UU. nºs 7.608.668; 7.893.166; y 7.947.793.

En otras realizaciones, el copolímero de bloques de etileno/a-olefina tiene al menos una de las siguientes propiedades A a E:

(A) Mw/Mn de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión,  $T_m$ , en grados Celsius, y una densidad,  $d$ , en gramos/centímetro cúbico, donde los valores numéricos de  $T_m$  y  $d$  corresponden a la relación:  $T_m > -2002,9 + 4538,5 (d) - 2422,2 (d)^2$ , y/o

(B) Mw/Mn de 1,7 a 3,5, y se caracteriza por un calor de fusión,  $\Delta H$  en J/g y una cantidad delta,  $\Delta T$ , en grados Celsius definida como la diferencia de temperatura entre el pico DSC más alto y el pico de fraccionamiento por análisis de cristalización ("CRYSTAF") más alto, en donde los valores numéricos de  $\Delta T$  y  $\Delta H$  tienen las siguientes relaciones:

$$\Delta T > -0,1299 \Delta H + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ mayor que cero y hasta } 130 \text{ J/g}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ mayor que } 130 \text{ J/g}$$

en donde el pico CRYSTAF se determina usando al menos 5 por ciento del polímero acumulativo, y si menos del 5 por ciento del polímero tiene un pico CRYSTAF identificable, entonces la temperatura CRYSTAF es de 30°C; y/o

(C) recuperación elástica,  $R_e$ , en porcentaje a una deformación del 300 por ciento y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/a-olefina, y tiene una densidad,  $d$ , en gramos/centímetro cúbico, en donde los valores numéricos de  $R_e$  y  $d$  cumplen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/a-olefina está sustancialmente libre de fase reticulada:

$$R_e > 1481 - 1629(d);$$

y/o

(D) tiene una fracción molecular que se eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona con TREF, caracterizada porque la fracción tiene un contenido de comonomero en moles mayor que o igual a la cantidad  $(-0,2013) T + 20,07$ , o mayor que o igual a la cantidad  $(-0,2013) T + 21,07$ , donde  $T$  es el valor numérico de la temperatura de elución máxima de la fracción TREF, medida en °C; y/o

(E) tiene un módulo de almacenamiento a 25°C,  $G'$  (25°C) y un módulo de almacenamiento a 100°C,  $G'$  (100°C), en donde la relación de  $G'$  (25°C) a  $G'$  (100°C) está en el intervalo de 1:1 a 9:1.

Debe entenderse en el presente documento que el copolímero de bloques de etileno/a-olefina puede comprender una combinación o dos o más realizaciones descritas en el presente documento.

#### B. Agente de pegajosidad

En las realizaciones de la presente invención, el agente de pegajosidad es una resina que se usa para reducir el módulo y mejorar la adherencia a la superficie. En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad puede ser una resina  $C_5$  (cinco átomos de carbono) alifática no hidrogenada, una resina  $C_5$  alifática hidrogenada, una resina  $C_5$  modificada aromática, una resina terpénica, una resina  $C_9$  hidrogenada, o combinaciones de las mismas. La resina  $C_5$  se puede obtener de materias primas, tales como pentenos y piperileno. La resina de terpeno puede basarse en materias primas de pineno y d-limoneno. La resina hidrogenada puede estar basada en resinas aromáticas, tales como, materias primas  $C_9$ , colofonias, materias primas alifáticas o terpénicas. Los ejemplos no limitantes de agentes de pegajosidad adecuados incluyen los vendidos con el nombre comercial PICCOTAC™, REGALITE™, REGALREZ™ y PICCOLYTE™. Los ejemplos específicos de agentes de pegajosidad adecuados incluyen PICCOTAC™ 1100, REGALITE™ R1090, REGALREZ™ 1094, que están disponibles en The Eastman Chemical Company, y PICCOLYTE™ F-105 disponible en Pnova, Inc. En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad puede comprender una combinación o dos o más agentes de pegajosidad descritos en este documento.

En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad se selecciona del grupo que consiste en una resina  $C_5$  alifática no hidrogenada, una resina  $C_5$  alifática hidrogenada, una resina  $C_5$  modificada aromática, una resina terpénica, una resina  $C_9$  no hidrogenada, una resina  $C_9$  hidrogenada y combinaciones de las mismas. En otras realizaciones, el agente de pegajosidad se selecciona del grupo que consiste en una resina  $C_5$  alifática no hidrogenada, una resina  $C_5$  alifática hidrogenada, una resina  $C_9$  no hidrogenada, una resina  $C_9$  hidrogenada y combinaciones de las mismas.

En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad puede tener una densidad que varía de 0,92 g/cm<sup>3</sup> a 1,06 g/cm<sup>3</sup>.

Por supuesto, todos los valores y subintervalos individuales de 0,92 g/cm<sup>3</sup> a 1,06 g/cm<sup>3</sup> se incluyen y describen en el presente documento.

5 En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad puede tener una temperatura de ablandamiento de anillo y bola (medida de acuerdo con la norma ASTM E 28) de 80°C a 140°C, o de 85°C a 130°C o de 90°C a 120°C, o de 90°C a 100°C. En otras realizaciones, el agente de pegajosidad puede tener una temperatura de ablandamiento de anillo y bola (medida de acuerdo con la norma ASTM E 28) de 85°C a 135°C, de 90°C a 130°C, o de 90°C a 125°C. En otras realizaciones, el agente de pegajosidad puede tener una temperatura de ablandamiento de anillo y bola (medida de acuerdo con la norma ASTM E 28) de 80°C a 120°C, de 85°C a 115°C, o de 90°C a 110°C.

10 En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad tiene una viscosidad en masa fundida de menos de 1.000 Pascales por segundo (Pa\*s) a 175°C. Todos los valores y subintervalos individuales de menos de 1.000 Pascales por segundo (Pa\*s) a 175°C se incluyen y describen en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el agente de pegajosidad tiene una viscosidad en masa fundida de menos de 500 Pa\*s a 175°C, menos de 200 Pa\*s a 175°C, menos de 100 Pa\*s a 175°C, o menos de 50 Pa\*s a 175°C. En otras realizaciones, el agente de pegajosidad tiene una viscosidad en masa fundida mayor que o igual a 1 Pascal por segundo (Pa\*s) a 175°C, o mayor que o igual a 5 Pascales por segundo (Pa\*s) a 175°C. En realizaciones adicionales, el agente de pegajosidad tiene una viscosidad en masa fundida de 1 Pa\*s a menos de 100 Pa\*s, o de 1 Pa\*s a menos de 50 Pa\*s a 175°C.

#### C. Aceite

20 La composición puede comprender además un aceite. En algunas realizaciones, el aceite contiene más de 95% en moles de carbonos alifáticos. En algunas realizaciones, la temperatura de transición vítrea para la parte amorfa del aceite es inferior a -70°C. El aceite puede ser un aceite mineral. Ejemplos no limitativos de aceites adecuados pueden incluir aceites minerales vendidos bajo los nombres comerciales HYDROBRITE™ 550 (Sonneborn), PARALUX™ 6001 (Chevron), KAYDOL™ (Sonneborn), BRITOL™ 50T (Sonneborn), CLARION™ 200 (Citgo) y CLARION™ 500 (Citgo). El aceite puede comprender una combinación o dos o más realizaciones descritas en el presente documento. El aceite puede estar presente en una cantidad de 2 a 25 por ciento en peso, de 4 a 20 por ciento en peso o de 6 a 15 por ciento en peso, en función del peso de la composición.

#### D. Aditivos

30 La composición puede comprender además uno o más aditivos. Los ejemplos de aditivos adecuados pueden incluir, entre otros, antioxidantes, absorbentes de radiación ultravioleta, agentes antiestáticos, agentes humectantes, pigmentos, modificadores de viscosidad, agentes antibloqueo, agentes de liberación, cargas, modificadores del coeficiente de fricción (COF), partículas de calentamiento por inducción, modificadores/absorbentes de malos olores y cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, la composición comprende además uno o más polímeros adicionales. Los polímeros adicionales incluyen, pero no se limitan a, polímeros basados en etileno y polímeros basados en propileno.

35 En otras realizaciones de la presente invención, la capa adhesiva comprende un adhesivo sensible a la presión. Como se usa en este documento, un "adhesivo sensible a la presión" incluye materiales que tienen una Tg por debajo de -20°C y un módulo elástico de cizallamiento (G') a 25°C entre 10<sup>5</sup>-10<sup>7</sup> dinas/cm determinado al 5% de deformación, 6,3 rad/s. La Tg, que es la temperatura de transición vítrea, se puede determinar usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con la norma ASTM E-1356 usando el punto medio como temperatura de transición vítrea y una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El módulo elástico de cizallamiento (G') se puede determinar usando Análisis Mecánico Dinámico (DMA).

45 En algunas realizaciones, el adhesivo sensible a la presión puede ser un polímero acrílico. Como se usa en este documento, "polímero acrílico" se refiere a polímeros que tienen más del 50% de las unidades polimerizadas derivadas de monómeros acrílicos. Los polímeros acrílicos pueden estar reticulados. Las resinas acrílicas y las emulsiones que contienen resinas acrílicas son generalmente conocidas en la técnica, y se puede hacer referencia a *The Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, Volumen 1, John Wiley & Sons, Páginas 314-343, (1991), ISBN 0-471-52669-X (v. 1). En otras realizaciones, el adhesivo sensible a la presión puede comprender un polímero acrílico suspendido en uno o más vehículos. El adhesivo sensible a la presión puede contener del 25 al 90 por ciento de uno o más vehículos basados en el peso total del adhesivo sensible a la presión, con el fin de administrar la resina acrílica a través de un método de revestimiento. Los vehículos pueden incluir, pero no se limitan a, agua o disolventes, tales como acetato de etilo, tolueno y metiletilcetona.

55 El adhesivo sensible a la presión puede comprender además un aditivo. Los aditivos adecuados pueden incluir modificadores de reología (0 a 3%), agentes humectantes (0 a 2%), antiespumantes (0 a 1%), agentes de pegajosidad (0-50%), plastificantes (0-20%) y cargas (0 al 40%). Los agentes de pegajosidad que son particularmente útiles incluyen hidrocarburos dispersos y resinas (por ejemplo, TACOLYN™ 3100, disponible de Eastman Chemical Company, Kingsport TN).

#### Capa desprendible

La capa desprendible descrita en este documento puede configurarse para proporcionar una superficie de poca

adherencia para la capa adhesiva. En las realizaciones de la presente invención, la capa desprendible puede tener un espesor de 0,1 a 100 micrómetros. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,1 a 100 micrómetros se incluyen y describen en este documento. Por ejemplo, la capa desprendible puede tener un espesor desde un límite inferior de 0,1, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 o 5,0 micrómetros hasta un límite superior de 100, 75, 50, 40, 35, 30, 25, 20, 15 o 10 micrómetros. En algunas realizaciones, la capa desprendible puede tener un espesor de 0,1 a 50 micrómetros. En otras realizaciones, la capa desprendible puede tener un espesor de 0,5 a 35 micrómetros. En otras formas de realización, la capa desprendible puede tener un espesor de 0,5 a 15 micrómetros.

En las realizaciones de la presente invención, la capa desprendible puede formarse a partir de las mezclas descritas en una o más realizaciones de la presente invención.

#### 10 Películas multicapa

En las realizaciones del presente documento, las películas protectoras multicapa descritas en el mismo pueden presentar una fuerza de desbobinado baja y poco ruido, en combinación con una alta adhesión. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que estas características resultan de la rugosidad superficial proporcionada por la carga, que de hecho disminuye la superficie de contacto entre las dos capas consecutivas de película en el rollo; Al mismo tiempo, el polímero funcionalizado mejora la dispersión de la carga, reduciendo la cantidad de aglomerados y, por tanto, dando lugar a una rugosidad más fina que disminuye la fuerza de desbobinado pero no deforma la capa adhesiva en contacto con ella en el rollo, conservando así su adherencia cuando se aplica sobre la superficie a proteger.

Una o más capas de las películas protectoras multicapa descritas en el presente documento pueden comprender además componentes adicionales, tales como uno o más de otros polímeros y/o uno o más aditivos. Se han descrito ejemplos de aditivos poliméricos en Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, quinta edición (2001), que se incorpora en su totalidad en el presente documento como referencia. Dichos aditivos incluyen, entre otros, agentes antiestáticos, potenciadores del color, tintes, lubricantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesamiento, estabilizantes UV, anti-bloqueantes, agentes deslizantes, agentes de pegajosidad, retardadores de fuego, agentes antimicrobianos, agentes reductores de malos olores, agentes antifúngicos y combinaciones de los mismos. La cantidad total de aditivos presente en una capa de películas retráctiles basadas en etileno y/o películas retráctiles multicapa basadas en etileno puede variar desde aproximadamente 0,1% en peso combinado hasta aproximadamente 10% en peso combinado, en peso de una capa.

Las películas protectoras multicapa descritas en el presente documento se pueden fabricar mediante procesos de extrusión de película soplada o de película fundida, utilizando tecnología multicapa. Los procesos de fabricación de películas también se describen en la patente de EE.UU. n° 3.456.044 (Pahlke), patente de EE.UU. n° 4.352.849 (Mueller), patentes de EE.UU. n°s 4.820.557 y 4.837.084 (ambas de Warren), patente de EE.UU. n° 4.865.902 (Golike et al.), patente de EE.UU. n° 4.927.708 (Herran et al.), patente de EE.UU. n° 4.952.451 (Mueller), y patentes de EE.UU. n°s 4.963.419, y 5.059.481 (ambas de Lustig et al.), cuyas descripciones se incorporan en el presente documento como referencia.

#### Métodos de ensayo

A menos que se indique lo contrario, se utilizan los siguientes métodos de ensayo. Todos los métodos de ensayo están actualizados a la fecha de presentación a trámite de esta divulgación.

#### Densidad

40 Las muestras para la medición de la densidad se preparan de acuerdo con la norma ASTM D1928. Las mediciones se realizan utilizando la norma ASTM D792, Método B.

#### Índice de fluidez en masa fundida

El índice de fluidez en masa fundida, o  $I_2$ , se determina según la norma ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg. El índice de fluidez en masa fundida, o  $I_{10}$ , se mide de acuerdo con la norma ASTM D1238 a 190°C, 10 kg. El índice de fluidez en masa fundida, o  $I_{21}$ , se determina según la norma ASTM D1238 a 190°C, 21,6 kg.

#### Método GPC

El sistema cromatográfico de permeación en gel consiste en un instrumento que puede ser el modelo PL-210 de Polymer Laboratories o el modelo PL-220 de Polymer Laboratories. Los compartimentos de columna y carrusel funcionan a 140°C. Se utilizan tres columnas Mixed-B de 10 micrómetros de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente que contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante 2 horas a 160°C. El volumen de inyección utilizado es de 100 microlitros y el caudal es de 1,0 ml/minuto.

La calibración del conjunto de columnas GPC se realiza con 21 patrones de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular con pesos moleculares que oscilan entre 580 y 8.400.000, dispuestos en 6 mezclas "cóctel" con al

5 menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales. Los patrones se adquieren de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000, y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se procesan primero y en orden decreciente del componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos de los patrones de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno utilizando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):  $M_{\text{polietileno}} = 0,4316 \times (M_{\text{poliestireno}})$ . Los cálculos del peso molecular equivalente de polietileno se realizan utilizando el software Viscotek TriSEC Versión 3.0.

10 Los pesos moleculares medios en número, en peso y z se calcularon de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$M_n = \frac{\sum_i w f_i}{\sum_i (w f_i / M_i)}$$

$$M_w = \frac{\sum_i (w f_i * M_i)}{\sum_i w f_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_i (w f_i * M_i^2)}{\sum_i w f_i * M_i}$$

15 en donde  $M_n$  es el peso molecular medio en número,  $M_w$ , es el peso molecular medio en peso,  $M_z$  es el peso molecular medio z,  $w f_i$  es la fracción en peso de las moléculas con un peso molecular de  $M_i$ .

#### Análisis mecánico dinámico (DMA)

20 Para los adhesivos sensibles a la presión basados en poliolefinas, el análisis mecánico dinámico (DMA) se mide en discos moldeados por compresión formados en una prensa en caliente a 180°C a una presión de 10 MPa durante cinco minutos, y luego se enfría con agua en la prensa a 90°C/min. Los ensayos se llevan a cabo utilizando un reómetro de deformación controlada ARES (TA instruments) equipado con sujeciones voladizas dobles para ensayos de torsión.

Para los adhesivos sensibles a la presión de base acuosa, la muestra líquida se seca al aire durante 2 semanas en una placa de Teflon™ y luego se seca en un horno de vacío a temperatura ambiente durante la noche. A continuación, se retira la placa de la bandeja y tiene un espesor de 1,5 mm.

25 Para la muestra de poliolefina, se prensa una "placa de 1,5 mm", y para cualquier sistema, la placa se corta en forma de una barra de dimensiones 32 mm x 12 mm (muestra de ensayo). La muestra de ensayo se sujeta en ambos extremos entre sujeciones separadas por 10 mm (separación de agarre  $\Delta L$ ) y se somete a sucesivas etapas de temperatura de -100°C a 200°C (5 °C por etapa). A cada temperatura, el módulo elástico de cizallamiento,  $G'$ , se mide a una frecuencia angular de 6,3 rad/s, la amplitud de deformación se mantiene entre 0,1 por ciento y 4 por ciento, para garantizar que el par de torsión sea suficiente y que la medición permanezca en el régimen lineal.

30 Se mantiene una fuerza estática inicial de 10 g (modo de tensión automática) para evitar la holgura en la muestra cuando se produce la expansión térmica. Como consecuencia, la separación de agarre  $\Delta L$  aumenta con la temperatura, particularmente por encima del punto de fusión o ablandamiento de la muestra de polímero. El ensayo se detiene a la temperatura máxima o cuando el espacio entre las sujeciones alcanza los 65 mm. El módulo de almacenamiento se toma a 25°C.

35 Adherencia al pelado a 180°

La adherencia al pelado a 180° a diversos sustratos se mide de acuerdo con la norma AFERA 5001 (ISO 29862 - EN 1939), Método A, edición de 2008.

#### Fuerza de desbobinado a alta velocidad

40 La fuerza de desbobinado de las cintas adhesivas a alta velocidad se mide de acuerdo con la norma AFERA 4008 (EN 12026), edición 2008. La fuerza de desbobinado se expresa en g/50 mm.

Fuerza de desbobinado a 3 m/min

5 El equipo de fuerza de desbobinado utilizado incluye un soporte de rollo y un rodillo de extracción que también rebobina la película. Dos celdas de carga miden la tensión necesaria para desenrollar la película a una velocidad determinada. Se permite un mínimo de 48 horas entre la producción de la película y el ensayo de fuerza de desbobinado. El sistema de medición consta de un portarrollos con dos células de carga con un intervalo de fuerza de 25 kg. El valor de la fuerza de desbobinado se toma de la pantalla de una celda de carga, en gramos.

Un rollo de película con una anchura de 180 mm, fabricado de acuerdo con el procedimiento de "Preparación de películas" descrito en la sección de Ejemplos a continuación, se coloca en un portarrollos. El soporte utiliza cojinetes para reducir la fricción a menos de aproximadamente 2 gramos. Luego, la muestra de película pasa por varios rodillos tensores y llega a la bobinadora para ser rebobinada en un rollo bobinadora.

10 Cuando la película ya está enhebrada por el sistema de bobinado, se pone en marcha el rodillo de despegue para tirar de la película, mientras que la bobinadora recoge la película nuevamente, ajustando la velocidad según el ensayo. Los valores de fuerza de la pantalla (en gramos) se toman manualmente cada 30 segundos, por un tiempo total de 5 minutos. La fuerza de desbobinado se expresa en g/180 mm como promedio de todas las medidas.

Ruido al desbobinado

15 El ruido es estimado cualitativamente por un operador desenrollando un trozo de cinta de película a mano y asignando un descriptor de la lista de bajo, medio, alto o imposible (lo que significa que la película no se puede desenrollar sin deformación).

Viscosidad en masa fundida

La viscosidad en masa fundida se mide de acuerdo con la norma ASTM D1084 a 350°F.

20 **Ejemplos**

Las realizaciones descritas en el presente documento pueden ilustrarse adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

25 Se fabricaron películas moldeadas de tres capas como se describe a continuación. Las películas se produjeron en una línea de colada utilizando una extrusora a pequeña escala de Dr Collin GmbH equipada con una matriz plana y un dispositivo de enfriamiento de película de rodillo frío. Se utilizaron tres extrusoras y cada extrusora tenía una temperatura del rodillo de enfriamiento de 18°C, una temperatura de la matriz de 230°C, un tamaño de matriz de 300 mm, un espacio de la matriz de 0,8 mm, un espacio de aire de 14 mm y una anchura de aplanamiento máxima de 260 mm. La velocidad total de la línea fue de 11 m/min. Las películas producidas tenían un espesor de 40 micrómetros. La capa central comprende el 70% del espesor total de la película. La capa desprendible y la capa adhesiva comprenden cada una el 15% del espesor total de la película. Las características adicionales del proceso de película se describen a continuación en la Tabla 1.

Preparación de películas

Tabla 1

	Extrusora A Capa adhesiva	Extrusora B Capa central	Extrusora C Capa desprendible
Diámetro del tornillo	25 mm	30 mm	25 mm
Velocidad del tornillo	21 rpm	55 rpm	21 rpm
Extrusora Zona 1	100°C	180°C	180°C
Extrusora Zona 2	140°C	215°C	215°C
Extrusora Zona 3	185°C	220°C	220°C
Extrusora Zona 4	200°C	230°C	230°C

35 En la Tabla 2 se proporciona una lista de las resinas utilizadas en los ejemplos de la invención y comparativos.

Tabla 2

Nombre	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Índice de fluidez en masa fundida (g/10min)	Descripción
DOWLEX™ SC 2108G, disponible de The Dow Chemical Company (Midland, MI EE.UU.).	0,935	2,6	Copolímero de etileno/1-octeno elaborado mediante un proceso en disolución.
DOWLEX™ 2107GC, disponible de The Dow Chemical Company (Midland, MI EE.UU.).	0,917	2,3	Copolímero de etileno/1-octeno elaborado mediante un proceso en disolución.
INFUSE™ 9107, disponible de The Dow Chemical Company (Midland, MI EE.UU.).	0,866	1,0	Copolímero de bloque olefínico de etileno/1-octeno elaborado mediante un proceso en disolución
PICCOTAC™ 1090, disponible de The Eastman Chemical Company (Kingsport TN, EE.UU.).	No aplicable	No aplicable	Resina C5 alifática de bajo peso molecular
RETAIN™ 3000, disponible de The Dow Chemical Company (Midland, MI EE.UU.).	0,870	No aplicable	Polímero basado en etileno funcionalizado que tiene una concentración de injerto de anhídrido maleico de 0,8 - 1,4% en peso. La viscosidad en masa fundida es de 13.000 cP a 350°F
AFFINITY™ GA 1950, disponible de The Dow Chemical Company (Midland, MI EE.UU.).	0,874	No aplicable	Plastómero de etileno/1-octeno elaborado mediante un proceso en disolución. La viscosidad en masa fundida es de 17.000 cP a 350°F
AMPLIFY™ TY 1052H, disponible de The Dow Chemical Company (Midland, MI EE.UU.).	0,875	1,3	Polímero basado en etileno funcionalizado que tiene una concentración de injerto de anhídrido maleico de 0,8 a 1,0% en peso
GRANIC® 422, disponible de GCR Group, (Tarragona, España)	--	--	Una mezcla de 20% de polietileno lineal de baja densidad y 80% de partículas de carbonato de calcio con un diámetro medio de partícula de 1,7 micrómetros.

Tabla 4 - Estructuras de película

	Capa adhesiva (15% en peso)	Capa central (70% en peso)	Capa desprendible (15% en peso)
Ejemplo comparativo 1	88 % en peso de INFUSE™ 9107 y 12% en peso de PICCOTAC™ 1090	DOWLEX™ 2107GC	90 % en peso de DOWLEX™ SC 2108G y 10% en peso de GRANIC® 422
Ejemplo comparativo 2	88 % en peso de INFUSE™ 9107 y 12% en peso de PICCOTAC™ 1090	DOWLEX™ 2107GC	90 % en peso de DOWLEX™ SC 2108G y 10% en peso de RETAIN™ 3000
Ejemplo comparativo 3	88 % en peso de INFUSE™ 9107 y 12% en peso de PICCOTAC™ 1090	DOWLEX™ 2107GC	85% DOWLEX™ SC 2108G, 10% GRANIC® 422 y 5% AFFINITY™ GA 1950
Ejemplo de la invención 1	88 % en peso de INFUSE™ 9107 y 12% en peso de PICCOTAC™ 1090	DOWLEX™ 2107GC	87% DOWLEX™ SC 2108G, 10% GRANIC® 422 y 3% RETAIN™ 3000
Ejemplo de la invención 2	88 % en peso de INFUSE™ 9107 y 12% en peso de PICCOTAC™ 1090	DOWLEX™ 2107GC	80% DOWLEX™ SC 2108G, 10% GRANIC® 422 y 10% RETAIN™ 3000

Ejemplo de la invención 3	88 % en peso de INFUSE™ 9107 y 12% en peso de PICCOTAC™ 1090	DOWLEX™ 2107GC	87% DOWLEX™ SC 2108G, 10% GRANIC® 422 y 3% AMPLIFY™ TY 1052H
Ejemplo de la invención 4	88 % en peso de INFUSE™ 9107 y 12% en peso de PICCOTAC™ 1090	DOWLEX™ 2107GC	80% DOWLEX™ SC 2108G, 10% GRANIC® 422 y 10% AMPLIFY™ TY 1052H

Se midieron varias propiedades de las películas y se enumeran a continuación en las tablas 5 y 6.

Tabla 5 - Propiedades de las películas de la invención

	EI1	EI2	EI3	EI4
Adherencia al pelado a 180° después de 24 h (g/25 mm) - Acero inoxidable	242	279	259	221
Adherencia al pelado a 180° después de 24 h (g/25 mm) - Placas de vidrio	237	267	252	193
Adherencia al pelado a 180° después de 24 h (g/25 mm) - Placas de PMMA <sup>1</sup>	168	183	187	173
Adherencia al pelado a 180° a las 24 h (g/25 mm) -Placas pintadas <sup>2</sup>	172	183	151	154
Ruido al desbobinado	Ninguno	Bajo	Ninguno	Ninguno
Fuerza de desbobinado a alta velocidad (g/50 mm)	94	238	69	50
Fuerza de desbobinado (g/180 mm a 3 m/min)	806	936	868	593

<sup>1</sup> Las placas de PMMA son placas de polimetilmetacrilato.

<sup>2</sup> Las placas pintadas son placas de aluminio pintadas de color blanco, RAL9010, espesor 1,5 mm, disponibles de Société ALMET (Carros, Francia).

5

Tabla 6 - Propiedades de las películas comparativas

	EC1	EC2	EC3
Adherencia al pelado a 180° después de 24 h (g/25 mm) - Acero inoxidable	232	92	240
Adherencia al pelado a 180° después de 24 h (g/25 mm) - Placas de vidrio	255	74	249
Adherencia al pelado a 180° después de 24 h (g/25 mm) - Placas de PMMA	120	-	135
Adherencia al pelado a 180° después de 24 h (g/25 mm) - Placas pintadas	148	-	168
Ruido al desbobinado	Bajo	Imposible: película deformada o rota durante el desbobinado	Alto
Fuerza de desbobinado a alta velocidad (g/50 mm)	593	1.000	741
Fuerza de desbobinado (g/180 mm a 3 m/min)	4155	Imposible: película deformada o rota durante el desbobinado	7046

Como se muestra en las tablas 5 y 6 y en las figuras 1 y 2, el ruido al desbobinado, la fuerza de desbobinado a altas velocidades y la fuerza de desbobinado a 3 m/min se mejoran en comparación con los ejemplos comparativos 1, 2 y 3. Además, los niveles de adherencia a diversos sustratos no se ven afectados negativamente en comparación con los ejemplos comparativos 1, 2 y 3.

10

Las dimensiones y valores descritos en este documento no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos enumerados. En cambio, a menos que se especifique lo contrario, cada una de dichas dimensiones pretende significar tanto el valor mencionado como un intervalo funcionalmente equivalente que se aproxima a ese valor. Por ejemplo, una dimensión descrita como "40 mm" pretende significar "aproximadamente 40 mm".

15

**REIVINDICACIONES**

1. Una mezcla adecuada para su uso en una capa desprendible de una película protectora multicapa, comprendiendo la mezcla:  
más de 50% en peso de un copolímero de etileno/alfa-olefina;
- 5 un polímero basado en etileno funcionalizado injertado con ácidos y derivados de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados; y  
de 3 a 20% en peso de una carga inorgánica.
2. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la carga inorgánica comprende carbonato cálcico, talco, sílice, mica o caolín, o combinaciones de los mismos.
- 10 3. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el diámetro medio de partícula de la carga inorgánica es de 0,1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ .
4. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero basado en etileno funcionalizado es un polietileno injertado con anhídrido maleico.
- 15 5. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la mezcla comprende de 0,1 a 15% en peso del polietileno injertado con anhídrido maleico.
6. La mezcla de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el anhídrido maleico se injerta sobre el polietileno en una cantidad de 0,01 a 6% en peso, en función del peso del polietileno.
7. Una película multicapa, que comprende:  
una capa adhesiva,
- 20 una capa desprendible, y  
una capa central colocada entre la capa adhesiva y la capa desprendible;  
en donde la capa desprendible comprende la mezcla de acuerdo con la reivindicación 1.
8. La película de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el copolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad de 0,920 a 0,965  $\text{g/cm}^3$  y un índice de fluidez en masa fundida, I2, de 0,1 a 5,0  $\text{g}/10 \text{ min}$  (190°C y 2,16 kg), y opcionalmente, la mezcla comprende además un polietileno de baja densidad.
- 25 9. La película de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la capa adhesiva comprende una composición que comprende un copolímero de bloques de etileno/a-olefina, un agente de pegajosidad y, opcionalmente, un aceite.
10. La película de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la composición tiene un índice de fluidez en masa fundida (I2) de 1 a 50  $\text{g}/10 \text{ min}$  (190°C y 2,16 kg) y una relación I10/I2 de 7,5 a 13.
- 30 11. La película de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la capa central comprende polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polipropileno o combinaciones de los mismos.
12. La película de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la película tiene un espesor total de menos de 100  $\mu\text{m}$ .

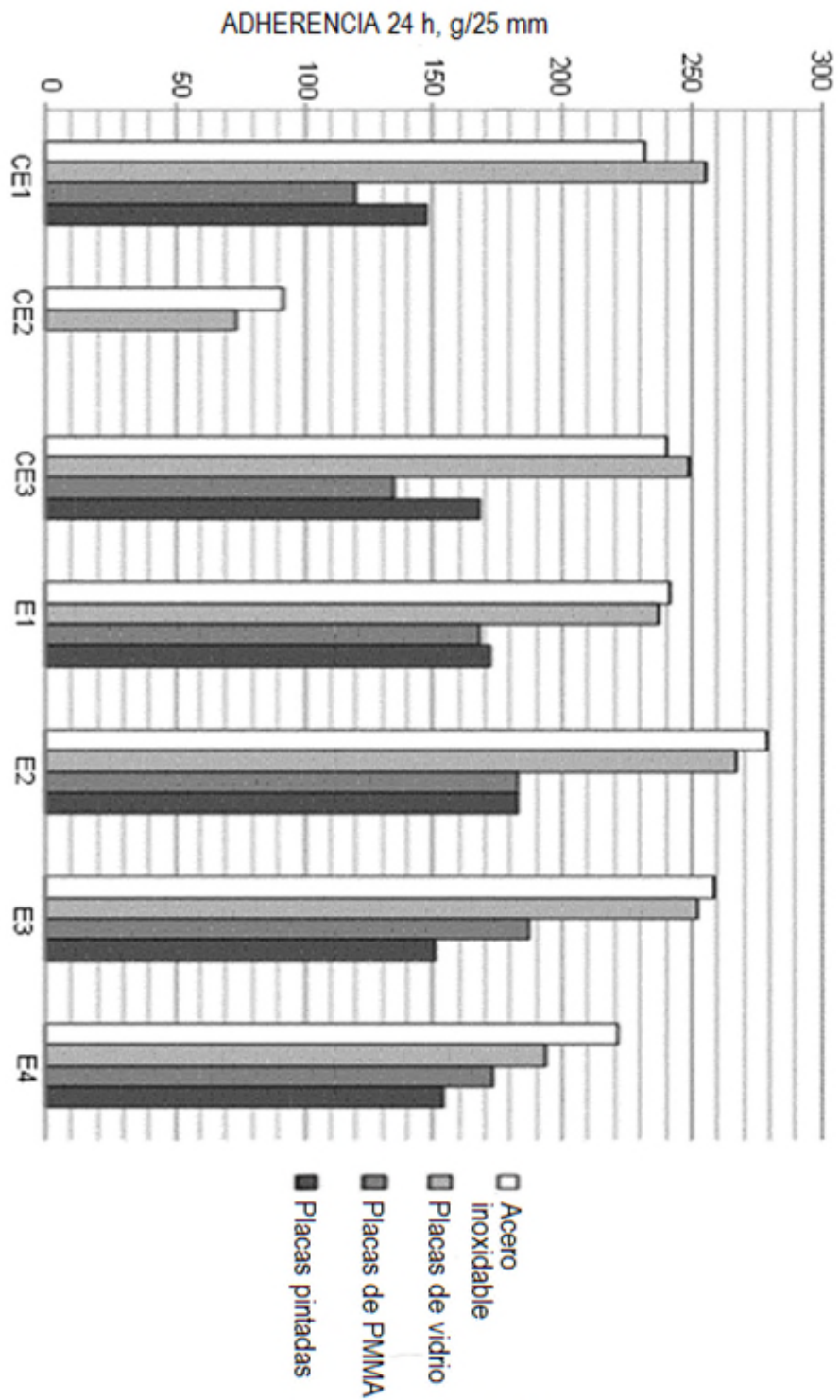


FIGURA 1

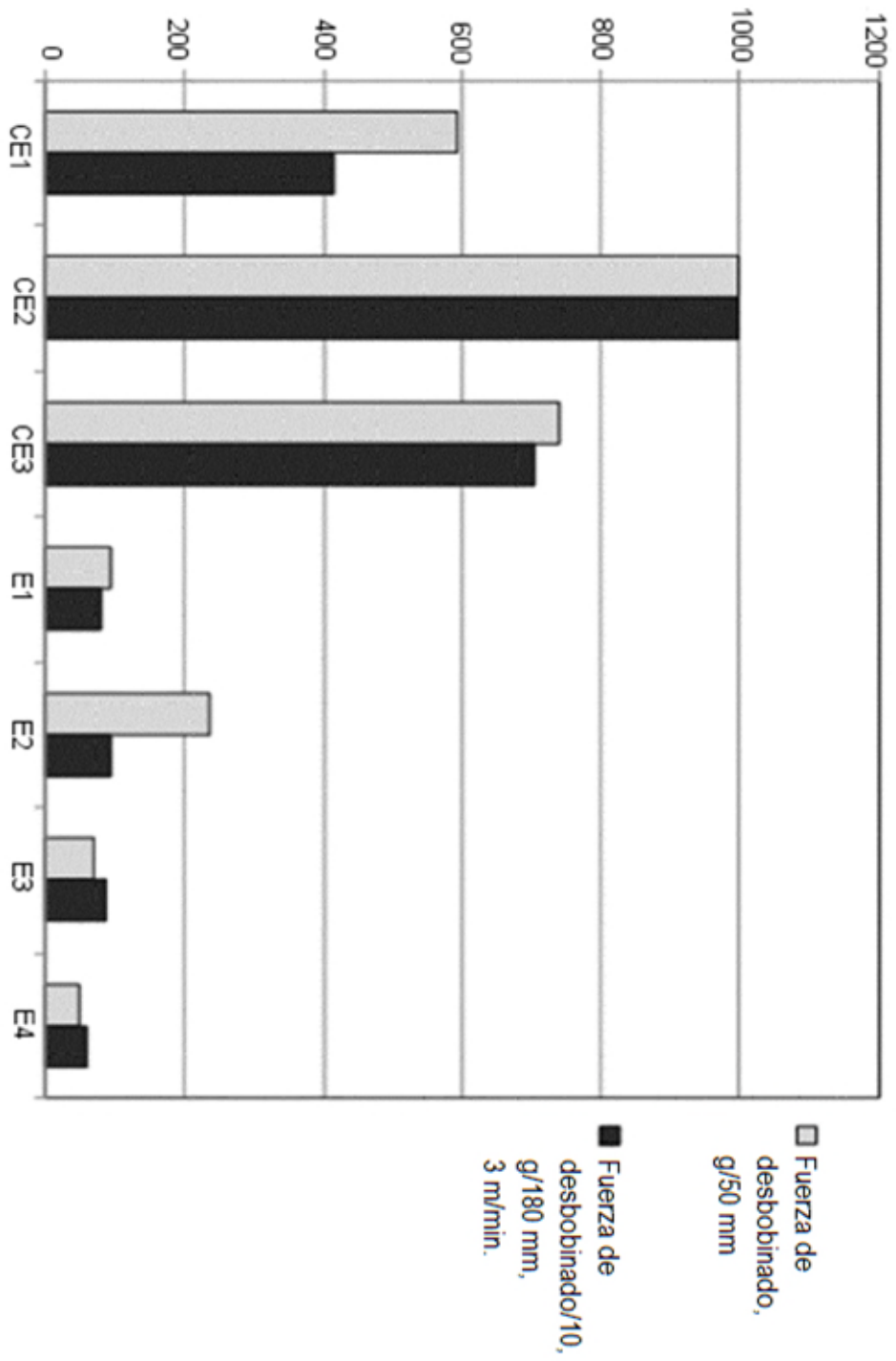


FIGURA 2