



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 693**

51 Int. Cl.:

A61J 1/00 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00926770 .9**

96 Fecha de presentación : **29.03.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1173134**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2002**

54 Título: **Estructura termoplástica multicapa.**

30 Prioridad: **08.04.1999 BE 9900244**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.10.2011

73 Titular/es: **RENOLIT NEDERLAND B.V.**
Flevolaan 1-5
1601 MA Enkhuizen, NL

72 Inventor/es: **Karsten, Petrus, J., A.**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 365 693 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

Estructura termoplástica multicapa.

5 La presente invención se refiere a una estructura multicapa a base de material termoplástico, tal como un tubo o una película, que se puede utilizar en particular para la fabricación de artículos para aplicaciones médicas.

10 Los artículos destinados a unas aplicaciones médicas deben responder no sólo a exigencias clásicas tales como una buena resistencia mecánica o un bajo coste, sino también a exigencias -extremadamente estrictas- propias de este campo de aplicación específico, tales como, por ejemplo, exigencias referentes a las propiedades de biocompatibilidad de dichos artículos, su aptitud para sufrir un tratamiento de esterilización, su flexibilidad, su transparencia, su soldabilidad, su resistencia a los choques (incluyendo los recipientes llenos de líquido), o la cantidad de sustancias extraíbles (por ejemplo con hexano).

15 Hasta ahora, los artículos de uso médico disponibles en el comercio, por ejemplo las bolsas de perfusión o de sangre, son a base de polímeros del cloruro de vinilo, por ejemplo de PVC. Aunque presenta varias ventajas, este tipo de polímero adolece sin embargo de algunos inconvenientes, tales como la necesidad de incorporarle unas cantidades elevadas de estabilizantes con vistas a mejorar su estabilidad térmica, y de incorporarle unas cantidades elevadas de agentes plastificantes con vistas a obtener una flexibilidad suficiente. El mercado es por lo tanto solicitante de artículos para aplicaciones médicas exentos de polímeros clorados.

20 Ya se han propuesto artículos de este tipo, a base de poliolefinas. Así, por ejemplo, la solicitud internacional de patente WO 97/34951 (Sengewald) describe unas películas multicapa a base de poliolefinas, que se pueden utilizar en particular en unas aplicaciones médicas.

25 Por otra parte, los artículos conocidos a base de copolímeros adolecen sin embargo del inconveniente frecuente de comprender una cantidad apreciable de copolímero(s) con contenido elevado en comonomero, lo cual aumenta ciertamente su flexibilidad pero reduce su temperatura de fusión, lo cual resulta desventajoso en cuanto a la estabilidad dimensional de los artículos durante una esterilización con vapor (121°C), y conduce frecuentemente a un contenido elevado en constituyentes extraíbles. Además, la transparencia de estos artículos es frecuentemente mediocre, debido a la cristalización rápida de las poliolefinas utilizadas generalmente.

30 Por otro lado, los artículos conocidos a base de homopolímeros del propileno comprenden frecuentemente unos polímeros de baja isotacticidad, lo cual permite ciertamente obtener una buena flexibilidad, pero conduce a un contenido elevado de constituyentes extraíbles. Además, presentan frecuentemente una polidispersidad elevada, lo cual significa que sus intervalos de temperaturas de fusión y de cristalización se superponen ampliamente, lo cual imposibilita una reducción eficaz de la cristalinidad y la obtención de una buena transparencia.

35 Con vistas a evitar a estos inconvenientes, la presente invención se refiere a una estructura multicapa a base de polímeros termoplásticos, sustancialmente exenta de polímeros del cloruro de vinilo y de agentes plastificantes de baja masa molecular, que comprende al menos 3 capas:

40 - una primera capa (A) que comprende al menos 60% en peso de al menos una poliolefina de cristalinidad controlable, siendo el grosor de la primera capa de al menos 20% del grosor total de la estructura, teniendo la primera capa un módulo de elasticidad menor que 350 MPa;

45 - una segunda capa (B), dispuesta entre la primera (A) y la tercera (C) capa, que comprende al menos 40% en peso de al menos una poliolefina de cristalinidad controlable, teniendo globalmente la segunda capa una temperatura de reblandecimiento menor que 121°C;

50 - una tercera capa (C) que comprende al menos 50% en peso de al menos una poliolefina de cristalinidad controlable, siendo el grosor de la tercera capa de 5 a 30% del grosor total de la estructura, y teniendo la tercera capa un módulo de elasticidad menor que el de la primera capa, en la que la poliolefina de cristalinidad controlable se define como que comprende al menos 90% de propileno y como que tiene una temperatura de reblandecimiento menor que 121°C.

55 Por estructura multicapa, se entiende designar cualquier producto semi-acabado multicapa, y más particularmente cualquier película, hoja, tubo o recipiente.

60 Un importante constituyente de la estructura multicapa de la invención, presente en cada una de las tres capas A, B y C, es una poliolefina de cristalinidad controlable. Esta expresión designa, en el contexto de la presente invención, una poliolefina que comprende al menos 90% de propileno y que tiene una temperatura de reblandecimiento (un "punto Vicat") menor que 121°C (en la presente solicitud, todas las temperaturas de reblandecimiento están medidas según la norma ASTM D1525). La temperatura de reblandecimiento en cuestión se refiere a la poliolefina de cristalinidad controlable tal como está presente en la estructura de la invención. En particular, es posible utilizar una poliolefina cuya temperatura de reblandecimiento indicada por el fabricante es mayor que 121°C, seleccionando las

- condiciones de fabricación de la estructura de tal manera que la temperatura de reblandecimiento real de dicha poliolefina dentro de dicha estructura sea menor que 121°C. Las poliolefinas de este tipo presentan la particularidad de que su cristalinidad puede ser reducida fácilmente durante su utilización. Ventajosamente, las "poliolefinas de cristalinidad controlable" presentan un tiempo de relajación τ_0 de al menos 10 s (y preferentemente de al menos 15 s) a la temperatura de extrusión (T_0) y en ausencia de cualquier tensión de estirado. Este tiempo de relajación τ_0 está definido por la relación en la que η_0 designa la viscosidad dinámica de la poliolefina para unos gradientes de velocidad que tienden hacia 0, p es su masa en volumen, M_c es la masa molecular (media en peso) crítica más allá de la cual η_0 es proporcional a la potencia 3,4 de la masa molecular, R es la constante de los gases perfectos, y T_0 es igual a $T_f - 20^\circ\text{C}$, designando T_f la temperatura de fusión. Este control fácil de la cristalinidad es ventajoso en el contexto de la invención, en la medida en la que permite conferir a estas poliolefinas, siempre que se utilicen unas condiciones de realización apropiadas, una cristalinidad reducida, incrementando así la transparencia y la flexibilidad del conjunto de la estructura. Es por esta razón por la cual estas poliolefinas se califican como "poliolefinas de cristalinidad controlable".
- Varias de dichas poliolefinas se pueden utilizar en mezcla, ya sea en una o en varias de las capas A, B y C, refiriéndose la cantidad mínima indicada anteriormente en este caso a la suma de las cantidades de cada una de estas poliolefinas. Las poliolefinas de cristalinidad controlable presentes en las capas A, B y C pueden ser idénticas o diferentes.
- Esta poliolefina de cristalinidad controlable puede ser un homopolímero, propileno. A título de ejemplos no limitativos de dichos homopolímeros, se pueden citar los homopolímeros de propileno (PP) [incluidos los PP sindiotácticos (s-PP), estereo-bloques (s-b-PP) o iso-bloques PP (i-b-PP)]. Los homopolímeros preferidos son los polipropilenos sindiotácticos, estereo-bloques e iso-bloques.
- Se prefiere que la poliolefina de cristalinidad controlable sea un copolímero. Puede tratarse en particular de un copolímero de varios de estos tres monómeros (etileno, propileno, buteno), que comprende al menos 90% del propileno y menos de 10% en total de uno o de cada uno de los otros dos monómeros. Según otra variante, la poliolefina de cristalinidad controlable es un copolímero que comprende al menos 90% en peso de propileno, así como menos de 10% de uno o varios comonómeros diferentes seleccionados de entre el grupo constituido por hidrocarburos de C5 a C10 (ejemplo: penteno-1, hexeno-1, octeno-1, 4-metilpenteno-1, ciclohexeno, norborneno, etc.).
- Se señalará que en la presente solicitud, en ausencia de indicaciones contrarias, el término "copolímeros" engloba los polímeros que comprenden dos comonómeros o más.
- En lo que se refiere a los copolímeros, la cantidad del o de los comonómeros minoritarios es preferentemente de al menos 1,5% en peso. Se prefiere utilizar en particular como poliolefina de cristalinidad controlable un copolímero que comprende al menos 90% en peso de propileno y al menos 2% en peso de etileno y/o de buteno.
- En lo que se refiere a los homopolímeros y los copolímeros, su polidispersidad es ventajosamente menor que 8, preferentemente menor que 4. Esta característica traduce una baja dispersión de las masas moleculares, que aumenta la diferencia entre los intervalos de temperaturas de fusión y de reblandecimiento, y permite así actuar más eficazmente sobre la cristalinidad durante la realización.
- Por otra parte, el índice de fluidez de las poliolefinas de cristalinidad controlable utilizadas es ventajosamente menor que 10 g/10 min., preferentemente menor que 5 g/10 min. (medido según ASTM D1238, en las condiciones de 190°C/2,16 kg para los polímeros del etileno y los copolímeros del buteno, y en las condiciones de 230°C/2,16 kg para los polímeros del propileno y los homopolímeros del buteno).
- Preferentemente, al menos una poliolefina de cristalinidad controlable comprendida en la primera capa (A) presenta una temperatura de fusión mayor que 121°C, y más preferentemente mayor que 130°C. Ventajosamente, al menos una poliolefina de cristalinidad controlable comprendida en la tercera capa (C) presenta una temperatura de fusión mayor que 121°C, y más preferentemente mayor que 130°C. Se prefiere que sea lo mismo para al menos una poliolefina de cristalinidad controlable en la segunda capa (B). Esta característica es interesante con vistas a una esterilización con vapor (a 121°C).
- Además de una o varias poliolefinas de cristalinidad controlable tales como las descritas anteriormente, las capas A, B y C pueden contener eventualmente uno o varios polímeros termoplásticos diferentes. Ventajosamente, estos otros polímeros se seleccionan de entre las poliolefinas poco cristalinas o amorfas, de los tipos siguientes:
- los copolímeros olefínicos constituidos por al menos dos alcenos de C2 a C10, que comprenden al menos 60% en peso de etileno y/o de propileno y/o de buteno, pero que no comprenden más de 90% en peso de un mismo monómero, o de entre
 - los copolímeros olefínicos que comprenden etileno y/o propileno y/o buteno así como de 10 a 40% en peso de uno o varios comonómeros diferentes (que son seleccionados preferentemente de entre las olefinas de C5 a C10

y los grupos ácidos o ésteres carboxílicos, por ejemplo acetato de vinilo, acrilato de metilo, de etilo o de butilo, así como metacrilato de metilo, o también monóxido de carbono), o de entre

- 5 - los copolímeros elastoméricos de bloques de estireno y de una olefina (por ejemplo unos copolímeros de tipo estireno-butadieno-estireno, o estireno-etileno-propileno-estireno, etc.), o también de entre
- los homopolímeros altamente ramificados [por ejemplo el polietileno de densidad baja (LDPE) o media (MDPE)], y por último de entre
- 10 - los copolímeros de olefinas cíclicas (COC), tales como los copolímeros a base de norborneno por ejemplo.

Por COC, se entiende unos copolímeros a base de una olefina de C2 a C10 y de un monómero cíclico de C5 a C16, en un contenido respectivo de 20 a 98% en peso para la olefina y de 2 a 80% en peso para el monómero cíclico. La olefina es ventajosamente el etileno. El monómero cíclico puede ser el ciclopenteno, el ciclohexeno, el dicitropentadieno, el tetraciclododeceno o el metiltetraciclododeceno. El COC es preferentemente un copolímero de etileno y de norborneno. En este caso, el contenido en etileno está ventajosamente comprendido entre 30 y 80% en peso y en norborneno entre 20 y 70%.

20 Unos ejemplos de poliolefinas poco cristalinas o amorfas que se pueden utilizar son los copolímeros etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-acrilato de metilo (EMA), etileno-acrilato de etilo (EEA), etileno-acrilato de butilo (EBA), los copolímeros del etileno de baja densidad (LLDPE, VLDPE, ULDPE), los elastómeros poliolefinicos (POE) y los copolímeros de olefinas cíclicas (COC). Entre los copolímeros citados anteriormente, sólo entran naturalmente en consideración como constituyentes adicionales los que presentan un contenido en comonomero(s) de al menos 10%.

25 Según una variante preferida, el o los copolímeros constitutivos de la capa A se seleccionan exclusivamente de entre el grupo constituido por las poliolefinas de cristalinidad controlable y las poliolefinas poco cristalinas o amorfas tales como las descritas anteriormente. Esta variante se refiere asimismo a las capas B y C, independientemente entre sí e independientemente de la capa A.

30 Según unas variantes ventajosas de la invención, las capas A, B y C presentan unas propiedades más particulares, descritas a continuación.

35 Según una variante ventajosa, la capa A presenta globalmente una temperatura de fusión superior a 121°C. Preferentemente, al menos una poliolefina de cristalinidad controlable comprendida en la capa A presenta un índice de fluidez (medido en las condiciones mencionadas anteriormente) inferior a 10 g/10 min. El módulo de elasticidad de la capa A no excede 350 MPa (en la presente solicitud, todos los módulos de elasticidad se miden según la norma ASTM D882).

40 Según una variante ventajosa, la capa B presenta globalmente una temperatura de fusión mayor que 121°C. Preferentemente, su módulo de elasticidad es menor que 275 MPa, y más particularmente que 150 MPa. Se prefiere por otra parte que el grosor de la capa B sea de 20 a 70% del grosor total de la estructura.

45 Según una variante ventajosa, la capa C presenta globalmente una temperatura de fusión mayor que 121°C. Sin embargo, es ventajoso, respetando al mismo tiempo esta condición, que la capa C comprenda al menos un polímero cuya temperatura de fusión sea menor que 121°C, con el fin de mejorar la soldabilidad de la estructura. La cantidad de este o estos polímeros es preferentemente de 1 a 10% del peso de la capa C, incluso de 2,5 a 7,5%. Este o estos polímeros se pueden seleccionar de entre las poliolefinas de cristalinidad controlable y las poliolefinas poco cristalinas o amorfas. Se trata preferentemente de copolímeros etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-acrilato de metilo (EMA), etileno-acrilato de etilo (EEA), etileno-acrilato de butilo (EBA) y los copolímeros del etileno de baja densidad (LLDPE, VLDPE, ULDPE). Estos polímeros presentan preferentemente una temperatura de fusión de 70 a 105°C aproximadamente. Estos polímeros se seleccionan ventajosamente de tal manera que son poco o nada miscibles con los demás ingredientes de la capa C. Por otra parte, preferentemente, el módulo de elasticidad de la capa C es menor que 275 MPa.

55 Según una variante preferida, la capa A presenta un módulo de elasticidad mayor que el de la capa B y que el de la capa C. Según una variante ventajosa, la capa A presenta una temperatura de reblandecimiento mayor que la de la capa B y que la de la capa C. Según una variante preferida, la capa A presenta una temperatura de fusión superior a la de la capa B y a la de la capa C.

60 Preferentemente, el contenido en aluminio extraíble de la estructura es inferior a 1 ppm (según la Farmacopea Europea).

65 Ha resultado ventajoso que la estructura presente globalmente una masa específica inferior a 0,905 kg/dm³. Además, se prefiere utilizar las variantes en las que la temperatura de fragilización (tal como la definida por la norma DIN 53372) es de como máximo 4°C.

En una variante ventajosa, la relación [tensión de ruptura/tensión del umbral de flujo] (en inglés: Tensile strength/Yield strength) es mayor que 1,5 (medido según la norma ASTM D882), y preferentemente mayor que 2.

5 Los plastificantes de baja masa molecular ($M_w < 1.000$) están sustancialmente excluidos de la estructuras multicapa de la invención. Esto se refiere en particular a los plastificantes monoméricos, tales como por ejemplo aquéllos a base de ftalatos. La característica según la cual la estructura de la invención está "sustancialmente exenta" de polímeros del cloruro de vinilo y de plastificantes de baja masa molecular significa que eventuales constituyentes de este tipo, si están presentes, lo están en proporciones que no exceden 0,1% en peso. Preferentemente, estos compuestos están totalmente ausentes de la estructura.

10 La estructura multicapa comprende al menos las tres capas A/B/C mencionadas anteriormente, en este orden, así como eventualmente una o varias capas diferentes de material termoplástico. El hecho de que la capa B esté situada "entre" las capas A y C no significa que se encuentre obligatoriamente en contacto con éstas; en efecto, una o varias capas intermedias pueden estar interpuestas entre la capa B por un lado y la capa A y/o C por otro lado.

15 Como capa intermedia, se puede añadir en particular una capa que responde a la misma definición que las capas A, B o C descritas anteriormente. Una variante particularmente ventajosa de este tipo es una estructura de 4 capas de tipo A/C'/B/C, en la que la capa C' responde a la definición de la capa C dada anteriormente. Se puede añadir asimismo una o varias capas intermedias a base de uno o varios polímeros termoplásticos cualesquiera, pero se selecciona preferentemente de entre los polímeros de tipo poliolefina-cetona (POK), copolímeros de olefinas cíclicas (COC), poli-isobutileno (PIB), o los poliésteres elastoméricos tales como los copolímeros de bloques a base de ácido carboxílico de cicloalcano y de dioles (PCCE, etc.). En ciertas aplicaciones, puede ser ventajoso además prever una capa barrera, constituida por ejemplo por un copolímero etileno-alcohol vinílico (EVOH) o por una poliamida (PA). Si se añaden una o varias capas intermedias entre la capa A y la capa B, se prefiere que su grosor acumulado no exceda 30% del grosor total de la estructura. Ocurre lo mismo para una o varias eventuales capas intermedias que se añadan entre la capa C y la capa B. Se puede seleccionar asimismo como capa intermedia, una capa que contiene un material reciclado a base de estructuras según la presente invención.

20 25 30 35 Asimismo, una o varias capas exteriores a base de polímero(s) termoplástico(s) pueden ser añadidas por el lado de la capa A y/o de la capa C opuesta a la capa B. Así, por ejemplo, las estructuras siguientes pueden responder a la definición de la invención: D/A/B/C; A/B/E/C; D/A/B/E/F/C; D/A/E/B/E/C/D/F. La o las eventuales capas externas son a base de uno o varios polímeros termoplásticos cualesquiera, pero se seleccionan preferentemente de entre los homopolímeros del propileno así como de entre los polímeros de tipo EVOH, POK, polietileno-tereftalato, PET, policarbonato, poliamida (en particular PA11 y/o PA12) y copolímeros de olefinas cíclicas (COC). Se han obtenido excelentes resultados con unas estructuras que comprenden una capa de POK o de poliamida próxima a la capa A (pero que sin embargo puede estar separada de esta última por una capa de adhesivo).

40 Se han obtenido asimismo buenos resultados cuando la capa superficial por el lado de la capa A contiene COC (eventualmente en mezcla con SEBS y VLDPE) y/o PP homopolimérico mezclado con SEBS. Esta capa superficial puede según el caso ser la capa A en sí o una capa exterior a ésta. La selección de dicha capa de superficie permite evitar la adherencia de las estructuras según la presente invención entre sí y/o a un eventual material de embalaje, por ejemplo a base de poliolefinas (tales como las mezclas de PE y de isobuteno).

45 Si se añaden una o varias capas exteriores a la estructura por el lado exterior de la capa A (es decir por el lado opuesto a la capa B), se prefiere que el grosor acumulado no exceda 25% del grosor total de la estructura. Es asimismo para una o varias eventuales capas exteriores añadidas a la estructura por el lado exterior de la capa C.

50 Ni que decir tiene que todas las capas de la estructura deben ser por ejemplo de polímeros del cloruro de vinilo y de plastificantes de baja masa molecular.

55 Si es necesario, se puede interponer una capa de adhesivo entre dos capas próximas. Se puede utilizar cualquier adhesivo conocido; se utiliza preferentemente como adhesivo una poliolefina injertada o modificada por un anhídrido, un acrilato, ácido acrílico, un compuesto glicídico o monóxido de carbono, o también una mezcla de uno o varios de dichos compuestos con unos polímeros habituales tales como una poliolefina o un poliéster.

Además, es preferible que el módulo de elasticidad global de la estructura no exceda 500 MPa, preferentemente 350 MPa, de manera particularmente preferida 200 MPa.

60 Aunque las estructuras según la invención pueden presentar un grosor cualquiera, su grosor es generalmente bajo, por ejemplo del orden del milímetro para las hojas y los tubos, y del orden de 100 a 300 μm para las películas, incluyendo los recipientes constituidos por una o por dos películas soldadas en su periferia. Según una variante ventajosa de la invención, la estructura presenta un grosor que no excede 400 μm , y más preferentemente 300 μm .

65 Las diferentes características descritas anteriormente permiten obtener unas estructuras particularmente transparentes. Preferentemente, su relación turbidez/grosor es menor que 10%/200 μm , y de manera

particularmente preferida menor que 6%/200 μm , siendo la turbidez (óptica) ("haze") medida en este caso según la norma ASTM D1003. Para esta medición, en el caso en el que la estructura estuviera granulada en una o dos de sus caras (es decir que presentara una rugosidad -parámetro Ra, medido según la norma DIN 4768- superior a 0,5 μm sobre la totalidad o parte de esta o de estas caras), sería necesario humidificar la estructura por medio de agua y contenerla entre dos placas de vidrio perfectamente lisas y transparentes. Esta relación tiene naturalmente un sentido sólo para unas estructuras finas, que tienen un grosor que no excede aproximadamente 500 μm . Según otra variante preferida en lo referente a la transparencia, la estructura de la invención presenta preferentemente una claridad (tal como la definida por la norma ASTM D1003) de al menos 95%.

5
10 Una ventaja particularmente importante de las estructuras de la invención es que son capaces de responder a las exigencias de la Farmacopea Europea (European Pharmacopoeia, versión 3.1.6., suplemento 1999) y de las normas americanas (USP 23, 1995 for Class VI plastics-121°C).

Otras ventajas de las estructuras de la invención son las siguientes:

- 15
20
25
- baja temperatura de iniciación para el sellado (aproximadamente 125°C), y amplio intervalo de sellado (al menos 15°C);
 - bajas cantidades de compuestos extraíbles con hexano hirviendo (a reflujo) (menos de 5% en peso, incluso menos de 1%);
 - coeficiente de transmisión de vapor de agua (norma ASTM F1249) menor que 4 g/m²/día (a 23°C);
 - unas bolsas cuya pared es una estructura según la invención, que tienen un volumen de un litro, llenas con agua a temperatura ambiente, resisten a una caída de 2 metros sobre una superficie plana.

30 A la vista de estas propiedades remarcables, la invención se refiere asimismo a una estructura multicapa a base de polímeros termoplásticos, sustancialmente exenta de polímeros del cloruro de vinilo y de plastificantes de baja masa molecular, que comprende al menos 3 capas, de un grosor total comprendido entre 100 y 400 μm , presentando simultáneamente dicha estructura:

- 35
- un módulo de elasticidad de menos de 350 MPa,
 - una cantidad de compuestos extraíbles con hexano hirviendo de menos de 5%,
 - una relación turbidez/grosor menor que 6%/200 μm .

En base a las indicaciones anteriores, la fabricación de las estructuras de la invención está al alcance del experto en la materia. Estas estructuras pueden ser fabricadas en particular por coextrusión.

40
45 Preferentemente, con vistas a reducir la cristalinidad de una poliolefina de cristalinidad controlable comprendida en la estructura, el procedimiento de fabricación de la estructura comprende al menos una etapa de estirado que se desarrolla a una temperatura comprendida entre la temperatura de cristalización (Tc) de la poliolefina y Tf + 15°C, designando Tf su temperatura de fusión, una etapa de relajación que se desarrolla en el mismo intervalo de temperatura, y una etapa de enfriamiento súbito. Más detalles en lo que se refiere a dicho procedimiento de modificación de la cristalinidad se proporcionan en la solicitud de patente EP 832 730 (SOLVAY).

Por consiguiente, otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una estructura multicapa a base de polímeros termoplásticos, sustancialmente exenta de polímeros del cloruro de vinilo y de plastificantes de baja masa molecular, que comprende al menos 3 capas:

- 50
55
60
- una primera capa (A) que comprende al menos 60% en peso de al menos una poliolefina de cristalinidad controlable, siendo el grosor de la primera capa de al menos 20% del grosor total de la estructura, teniendo la primera capa un módulo de elasticidad menor que 350 MPa;
 - una segunda capa (B), dispuesta entre la primera (A) y la tercera (C) capa, que comprende al menos 40% en peso de al menos una poliolefina de cristalinidad controlable, teniendo la segunda capa globalmente una temperatura de reblandecimiento menor que 121°C;
 - una tercera capa (C) que comprende al menos 50% en peso de al menos una poliolefina de cristalinidad controlable, siendo el grosor de la tercera capa de 5 a 30% del grosor total de la estructura, y teniendo la tercera capa un módulo de elasticidad menor que el de la primera capa;

en el que la poliolefina de cristalinidad controlable se define como que comprende al menos 90% de propileno y como que tiene una temperatura de reblandecimiento inferior a 121°C, según el cual las diferentes capas de la estructura son coextrusionadas, y después son sometidas:

65

- a al menos una etapa de estirado de al menos 100% que se desarrolla a una temperatura comprendida entre la temperatura de cristalización máxima de las poliolefinas de cristalinidad controlable (T_c) y $T_f + 15^\circ\text{C}$, designando T_f su temperatura de fusión mínima, y
- 5 - a al menos una etapa de relajación a dimensiones constantes durante al menos 10 s, que se desarrolla en el mismo intervalo de temperatura, y después
- a una etapa de enfriamiento súbito a una temperatura inferior a la temperatura de cristalización máxima T_c .

10 Las preferencias indicadas anteriormente con respecto a la estructura propiamente dicha se aplican asimismo en lo que se refiere al procedimiento.

15 La temperatura de cristalización máxima de las poliolefinas de cristalinidad controlable se define como la más elevada de las temperaturas de cristalización de las poliolefinas de cristalinidad controlable presentes en las capas A, B y C. Su temperatura de fusión mínima se define como la más baja de las temperaturas de fusión de las poliolefinas de cristalinidad controlable presentes en las capas A, B y C.

20 Las condiciones del estirado son ventajosamente tales que el gradiente de velocidad sea de al menos $1/(20 \cdot \tau_0)$, y preferentemente de al menos $1/(10 \cdot \tau_0)$, en las que τ_0 designa el tiempo medio de relajación tal como se ha definido anteriormente. La etapa de estirado provoca un estiramiento monoaxial o biaxial de al menos 100%, y preferentemente de al menos 300%.

25 La relajación se efectúa a dimensiones constantes y en ausencia de cualquier tensión exterior. Ésta se efectúa preferentemente en la superficie de un cilindro mantenido a la temperatura apropiada, con el cual la estructura entra en contacto después de su estirado.

30 Según una variante ventajosa, varias etapas de relajación están separadas por varias etapas de estirado, siendo el factor de estirado y el tiempo de relajación mencionados anteriormente unos valores totales. Esta variante se puede llevar a cabo utilizando varios cilindros que giran a velocidades diferentes.

35 El enfriamiento súbito contribuye a aumentar la transparencia y la flexibilidad de la estructura. Se efectúa preferentemente a una temperatura menor que $T_c - 50^\circ\text{C}$. Este enfriamiento se puede llevar a cabo en particular haciendo pasar la estructura por un baño termostático o por un cilindro refrigerado; un simple enfriamiento mediante aire no es lo suficientemente eficaz. Por consiguiente, los procedimientos de extrusión-soplado no son convenientes.

40 Eventualmente, una o cada una de las caras de la estructura de la invención puede estar granulada, es decir estar provista de un relieve que presenta una rugosidad (R_a) de más de $0,5 \mu\text{m}$. Con vistas a granular las dos caras de la estructura, es ventajoso utilizar dos cilindros de granulado metálicos, de dureza elevada, que granulan simultáneamente (y no secuencialmente) las dos caras de la estructura, en al menos una parte de su superficie (pudiendo unas "ventanas" no granuladas en efecto estar previstas en una o en cada una de las caras). Más detalles de este procedimiento se proporcionan en la solicitud de patente EP 743 163 (SOLVAY). Esta eventual etapa de granulado interviene preferentemente entre la etapa de estirado y la etapa de relajación.

45 Las estructuras descritas anteriormente son particularmente ventajosas cuando se utilizan en el campo médico, por ejemplo para la realización de películas, hojas, tubos, recipientes o artículos similares destinados a entrar en contacto con tejidos biológicos, o con fluidos biológicos o medicamentosos tales como sangre o solutos para perfusión. En particular, la invención se refiere asimismo a una estructura tal como la definida anteriormente, que se presenta en forma de un tubo, película o recipiente. Más particularmente, se refiere asimismo a una bolsa flexible obtenida a partir de dos películas tales como las descritas anteriormente, o también a partir de una película tubular, que se suelda en su periferia de manera que se obtenga un recipiente hermético (provista sin embargo de conductos apropiados que permiten su llenado y su vaciado).

50 La estructura objeto de la invención está particularmente destinada a ser utilizada de tal manera que sea la capa C la que entre en contacto con tejidos biológicos o fluidos biológicos o medicamentosos. Por consiguiente, la invención se refiere en particular a un tubo o recipiente realizado por medio de la estructura mencionada anteriormente, cuya capa C está dirigida hacia el interior. Preferentemente, la capa C constituye la capa superficial interior de dicho tubo o recipiente.

60 La estructura puede naturalmente ser utilizada de forma ventajosa para otras aplicaciones, por ejemplo para el embalaje o el transporte de cualquier fluido, por ejemplo de productos alimenticios tales como bebidas, confitura, etc.

65 En el caso en el que la capa C presenta globalmente una temperatura de fusión superior a 121°C , pero comprende sin embargo al menos un polímero cuya temperatura de fusión es inferior a 121°C , la estructura según la presente invención puede ser soldada sobre sí misma o sobre otra estructura que tiene una capa externa de la misma composición que la capa C (desempeñando la capa C el papel de capa de sellado), de manera que se obtenga una soldadura cuya fuerza de separación es reproducible.

Por consiguiente, la presente invención se refiere asimismo a un artículo obtenido mediante la soldadura de una estructura con dicha capa C sobre sí misma o sobre otra estructura que tiene una capa externa de la misma composición que esta capa C.

Además, la soldadura de dicha capa C puede ser adaptada de manera que sea muy sólida (permanente) o por el contrario, fácilmente separable. Se denomina soldadura fácilmente separable según esta variante preferida de la presente invención, a una soldadura cuya fuerza de separación determinada según la norma ASTM F88 es menor que 3.000 N/m, preferentemente menor que 2.000 N/m. Esta fuerza de separación es ventajosamente mayor que 300 N/m, incluso mayor que 600 N/m. Las estructuras según esta variante ventajosa presentan además la ventaja de que la fuerza de separación de las soldaduras es poco variable de una pieza soldada a otra, y sobre todo después de la esterilización de estas piezas a 121°C durante al menos 10 minutos. Puede resultar interesante utilizar las estructuras según esta variante de la presente invención para fabricar unos recipientes herméticos (es decir, que comprenden una o varias soldaduras u otras fijaciones permanentes que los hacen estancos y les permiten por lo tanto contener unos fluidos) separados en al menos dos compartimientos por una soldadura fácilmente separable.

Por consiguiente, la presente invención se refiere asimismo a un recipiente hermético obtenido a partir de un artículo tal como el descrito anteriormente, que comprende al menos una soldadura permanente, y separado en al menos dos compartimientos por una soldadura fácilmente separable.

Dicho recipiente puede, por ejemplo, ser utilizado para contener fluidos que deben ser almacenados y/o esterilizados separadamente y mezclados antes del uso mediante la rotura de la soldadura fácilmente separable. Unos ejemplos de dichos fluidos son la glucosa y ciertas vitaminas y/o aminoácidos; y las disoluciones de bicarbonato de sodio y ciertas disoluciones ácidas.

Por consiguiente, la presente invención se refiere asimismo a la utilización de dichos recipientes herméticos para el almacenamiento de fluidos a conservar y/o esterilizar separadamente y a mezclar justo antes de su uso mediante la ruptura de la soldadura fácilmente separable.

Para la realización de dichos recipientes herméticos con varios compartimientos, las temperaturas de soldadura se seleccionan en función de los materiales de la estructura que los constituye. Ventajosamente, la temperatura seleccionada para la soldadura fácilmente separable es menor que la de la soldadura permanente en al menos 5°C.

Por consiguiente, la presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de fabricación de dicho recipiente hermético en el que la soldadura fácilmente separable se lleva a cabo a una temperatura menor que la de la soldadura permanente en al menos 5°C.

Se selecciona ventajosamente la temperatura de la soldadura permanente al menos igual a 125°C, incluso 130°C; no superando esta temperatura preferentemente 160°C, o mejor, 150°C. La temperatura de la soldadura separable es ventajosamente de al menos 95°C, preferentemente de al menos 115°C; no supera preferentemente 140°C, o mejor, 130°C.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la invención de manera no limitativa.

Ejemplo 1

Se ha fabricado por coextrusión una película de 200 µm de grosor, que comprende tres capas (A/B/C):

La capa A, de un grosor de 60 µm, estaba constituida por un copolímero del propileno que comprende aproximadamente 5% de etileno (ELTEX[®]P KS 409, de SOLVAY). Aunque la temperatura de reblandecimiento (punto Vicat) (Tv) de este copolímero mencionada por el fabricante sea de aproximadamente 123°C, el procedimiento de fabricación utilizado en este ejemplo (que comprende en particular una etapa de estirado de un factor 4 que se desarrolla a 120°C, una etapa de relajación durante 18 s que se desarrolla aproximadamente a la misma temperatura, y una etapa de enfriamiento súbito a 15°C) ha permitido que la película presente una baja cristalinidad y una temperatura de reblandecimiento real de aproximadamente 110°C.

La capa B, de un grosor de 100 µm, estaba constituida por 50% del mismo copolímero (ELTEX[®]P KS 409) y por 50% de un copolímero del etileno y de 1-octeno (que contiene aproximadamente 14% de octeno) (DEX EXACT[®] 8201).

La capa C, de un grosor de 40 µm, estaba constituida por una mezcla de 70% del mismo copolímero del propileno que en la capa A (ELTEX[®]P KS 409), por 22,5% de SEBS (KRATON[®] G1657), por 5% de copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA) y por 2,5% de copolímero etileno-acrilato de metilo (EMA) (teniendo estos dos últimos polímeros

unas temperaturas de fusión de aproximadamente 70°C).

La estructura así obtenida presentaba una turbidez de 3,1% y un módulo de elasticidad de 170 MPa. Además, unas bolsas de 220 x 130 mm realizadas a partir de esta estructura, llenas con un litro de agua a 4°C, resistían a una caída de 2 m sobre una superficie plana.

Ejemplo comparativo 1

Se ha fabricado, mediante coextrusión, una película de 200 µm de grosor, que comprende tres capas (A/B/C):

La capa A, de un grosor de 15 µm, estaba constituida por un homopolímero de propileno (ELTEX[®]P HV 424, de SOLVAY). La temperatura de reblandecimiento (punto Vicat) (Tv) de este copolímero mencionada por el fabricante es de aproximadamente 156°C.

La capa B, de un grosor de 135 µm, estaba constituida por 50% del mismo copolímero (ELTEX[®]P KS 409) que la capa B del ejemplo 1 y por 50% de un copolímero del etileno y de 1-octeno (que contiene aproximadamente 14% de octeno) (DEX EXACT[®] 8201).

La capa C, de un grosor de 50 µm, estaba constituida por una mezcla de un copolímero del propileno (ELTEX P KS409) al 77,5% y por SEBS (KRATON[®] G1657) al 22,5%.

La estructura así obtenida presentaba una turbidez de 12,1% y un módulo de elasticidad de 440 MPa. Además, unas bolsas de 220 x 130 mm realizadas a partir de esta estructura, llenas con un litro de agua a 4°C, no resistían a una caída de 1 m sobre una superficie plana.

Ejemplo 2

Se ha fabricado, mediante coextrusión, una película de 200 µm de grosor, que comprende cuatro capas (A/B1/B2/C), utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 1:

La capa A, de un grosor de 74 µm, tiene la misma composición que la capa A del ejemplo 1. La capa B1, de un grosor de 14 µm, tiene la misma composición que la capa C del ejemplo 1. La capa B2, de un grosor de 90 µm, tiene la misma composición que la capa B del ejemplo 1. La capa C, de un grosor de 22 µm, tiene la misma composición que la capa C del ejemplo 1.

La estructura así obtenida presentaba una turbidez de 5,6% y un módulo de elasticidad de 155 MPa. Además, unas bolsas de 220 x 130 realizadas a partir de esta estructura, llenas con un litro de agua a 4°C, resistían a una caída de 2 m sobre una superficie plana.

Ejemplo 3

Se ha fabricado, mediante coextrusión, una película de 200 µm de grosor, que comprende cuatro capas (A/B1/B2/C), utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 1:

La capa A, de 90 µm de grosor, tiene la misma composición que la capa A del ejemplo 1. La capa B1, de 20 µm de grosor, tiene la misma composición que la capa C del ejemplo 1. La capa B2, de 70 µm de grosor, está constituida por 45% del mismo copolímero (ELTEX P KS409), por 40% del copolímero propileno-etileno HUNTSMAN W204 (que contiene aproximadamente 6% de etileno, que presenta una distribución muy amplia de las masas moleculares; Tf = 148°C, Tv = 80°C), y por 15% de copolímero de bloques SEBS (KRATON G1657). La capa C, de 20 µm de grosor, tiene la misma composición que la capa C del ejemplo 1.

La estructura así obtenida presentaba una turbidez de 4,2%, un módulo de elasticidad de 154 MPa, una relación tensión de ruptura/tensión del umbral de flujo de 2,8, un coeficiente de transmisión de vapor de agua de 3 g/m²/día, y una temperatura de fragilización de -19°C. Además, unas bolsas de 220 x 130 mm realizadas a partir de esta estructura, llenas con un litro de agua a 4°C, resistían a una caída de 2 m sobre una superficie plana.

Ejemplo 4

Se ha fabricado, mediante coextrusión, una película de 205 µm de grosor, que comprende cuatro capas (A/B1/B2/C), utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 1:

La capa A, de 85 µm de grosor, tiene la misma composición que la capa A del ejemplo 1. La capa B1, de 20 µm de grosor, tiene la misma composición que la capa C del ejemplo 1. La capa B2, de 80 µm de grosor, está constituida por una mezcla de 56% del mismo copolímero del propileno que en la capa A (ELTEX P KS409), por 11% de copolímero etileno-buteno TAFMER[®] A4085 (Tv = 54°C), por 11% de copolímero propileno-buteno TAFMER XR107L

($T_v = 91^\circ\text{C}$), por 11% de polibuteno TAFMER BL4000 ($T_v = 116^\circ\text{C}$; $T_f = 125^\circ\text{C}$), y por 11% de copolímero de bloques SEBS (KRATON G 1657). La capa C, de $20\ \mu\text{m}$ de grosor, tiene la misma composición que la capa C del ejemplo a.

5 La estructura así obtenida presenta una turbidez de 2,8%, un módulo de elasticidad de 165 MPa, una relación tensión de ruptura/tensión del umbral de flujo de 2,3, y una temperatura de fragilización de -15°C .

Ejemplo 5

10 Se ha fabricado una estructura tal como se ha expuesto en el ejemplo 3, con la diferencia de que la capa A está constituida por 60% de copolímero propileno-etileno que contiene aproximadamente 3% de etileno (ELTEX P KL104 de Solvay) ($T_v = 114^\circ\text{C}$) y por 40% de polibuteno-1 (TAFMER BL 4000).

15 La estructura así obtenida presentaba una turbidez de 2,3%, un módulo de elasticidad de 155 MPa, y permite fabricar unas bolsas que, llenas con un litro de agua, resisten a una caída de 2 m.

Ejemplo 6

20 Se ha fabricado una estructura tal como se ha expuesto en el ejemplo 5, con la diferencia de que la capa A estaba constituida por 75% de copolímero ELTEX P KL104 y por 25% de copolímero propileno-buteno-1 que contiene más de 10% de buteno (TAFMER XR107L).

La estructura así obtenida presentaba una turbidez de 2,8%, un módulo de elasticidad de 150 MPa, y permitía fabricar unas bolsas que, llenas con un litro de agua, resistían a una caída de 2 m.

Ejemplo 7

25 Se ha fabricado una estructura tal como se ha expuesto en el ejemplo 5, con la diferencia de que la capa A estaba constituida por 65% de copolímero ELTEX P KL104, por 25% de homopolímero propileno ELTEX P HL402 y por 10% de copolímero de bloques SEBS (KRATON G 1657).

30 La estructura así obtenida presentaba una turbidez de 3,7%, un módulo de elasticidad de 190 MPa, y permitía fabricar unas bolsas que, llenas con un litro de agua, resistían a una caída de 2 m.

35 Con respecto a la estructura obtenida en el ejemplo 5, esta estructura presenta una menor adherencia en un embalaje a base de poliolefinas.

Ejemplo 8

40 Se ha fabricado, mediante coextrusión, una película de $200\ \mu\text{m}$ de grosor, que comprende cuatro capas (A/B1/B2/C). La capa A, de $50\ \mu\text{m}$ de grosor, estaba constituida por 85% en peso de una mezcla de poliolefinas de cristalinidad controlable y por 15% de copolímero de bloques SEBS (KRATON G1657). La mezcla de poliolefinas de cristalinidad controlable está constituida por un copolímero de propileno-etileno con 4% de etileno (KFC2004, de Borealis) y por un copolímero de propileno-etileno que comprende aproximadamente 3% de etileno (ELTEX[®] P KL104, de SOLVAY). El procedimiento de fabricación utilizado en este ejemplo (que comprende en particular una etapa de estirado de un factor 4, que se desarrolla a 120°C , una etapa de relajación durante 18 s aproximadamente que se desarrolla a la misma temperatura, y una etapa de enfriamiento súbito a 15°C) ha permitido que la película presente una baja cristalinidad y una temperatura de reblandecimiento real de aproximadamente 115°C . La capa B1, de $60\ \mu\text{m}$ de grosor, estaba constituida por 100% del copolímero propileno-etileno HUNTSMAN W203. La capa B2, de $70\ \mu\text{m}$ de grosor, estaba constituida por 50% del copolímero ELTEX[®] P KL 104 y por 50% del copolímero propileno-etileno HUNTSMAN W209 (que contiene aproximadamente 5% de etileno; $T_f = 120^\circ\text{C}$, $T_v < 23^\circ\text{C}$). La capa C, de $20\ \mu\text{m}$ de grosor, estaba constituida por una mezcla de 75% del copolímero ELTEX[®] P KL104, por 22% de SEBS (KRATON[®] G1657), por 2% de copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA) y por 1% de un copolímero etileno-acrilato de metilo (EMA) (teniendo estos dos últimos polímeros unas temperaturas de fusión de aproximadamente 70°C).

55 La estructura así obtenida presentaba una turbidez de 3,9% y un módulo de elasticidad de 175 MPa. Además, unas bolsas de $220 \times 130\ \text{mm}$ realizadas a partir de esta estructura, llenas con un litro de agua a 4°C , resistían a una caída de 2 m sobre una superficie plana.

Ejemplo 9

60 La misma estructura que en el ejemplo 8, salvo que la capa C, de $20\ \mu\text{m}$ de grosor, estaba constituida por una mezcla de 78,5% de un copolímero del propileno-etileno (ELTEX[®] P KL104), por 20% de SEBS (KRATON[®] G1657), por 1% de un copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA) y por 0,5% de un copolímero etileno-acrilato de metilo (EMA) (teniendo estos dos últimos polímeros unas temperaturas de fusión de aproximadamente 70°C).

Se han realizado unos ensayos de soldadura con las estructuras obtenidas en los ejemplos 8 y 9. Los resultados de estos ensayos se muestran a continuación:

5

Tabla 1: Soldaduras con las estructuras según el ejemplo 8: fuerza de separación en N/m después de la esterilización a 121°C durante 30 minutos (resultados obtenidos según ASTM F88)

Duración de la soldadura (s) T° de soldadura (°C)	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
145°C	3128							
136°C	3012	3343						
134°C				3288				
132°C	970	1180	1280	1400				
130°C		831	1042	1295				1498
128°C			1086			1104		
126°C		887		940		1111		
124°C		1124	1151		1092	1101	946	
122°C		951	1092					1189
120°C					1351			1140
118°C				1218				

Tabla 2: Fuerza de separación (en N/m y según ASTM F88) de una soldadura obtenida a 125°C y en 0,6 s.

	Detalle de las mediciones	Valor medio	Detalle de las mediciones	Valor medio
Estructura según	Ejemplo 8	Ejemplo 8	Ejemplo 12	Ejemplo 12
Antes de la esterilización	425 435 557 543 515	495	311 285 340 356 248	308
Esterilización a 121°C durante 10 minutos	1042 898	970	624 584	604
Esterilización a 121°C durante 30 minutos	1104 1235 1274 1346 1171	1226	705 735 692 612 642	677
Esterilización a 121°C durante 60 minutos	901 1060	981	643 718	680
Esterilización a 125°C durante 30 minutos	1513 1390 1611 1688 1462	1533	940 882 960 1002 852	927

REIVINDICACIONES

- 5 1. Estructura multicapa a base de polímeros termoplásticos, sustancialmente exenta de polímeros del cloruro de vinilo y de plastificantes de masa molecular Mw menor que 1.000, que comprende al menos 3 capas:
- 10 - una primera capa (A) que comprende al menos 60% en peso de al menos una poliolefina de cristalinidad controlable, siendo el grosor de la primera capa de al menos 20% del grosor total de la estructura, teniendo la primera capa un módulo de elasticidad menor que 350 MPa;
 - 15 - una segunda capa (B), dispuesta entre la primera (A) y la tercera (C) capa, que comprende al menos 40% en peso de al menos una poliolefina de cristalinidad controlable, teniendo globalmente la segunda capa una temperatura de reblandecimiento menor que 121°C;
 - 20 - una tercera capa (C) que comprende al menos 50% en peso de al menos una poliolefina de cristalinidad controlable, siendo el grosor de la tercera capa de 5 a 30% del grosor total de la estructura, y teniendo la tercera capa un módulo de elasticidad menor que el de la primera capa, y que presenta globalmente una temperatura de fusión mayor que 121°C, comprendiendo al mismo tiempo un polímero que tiene una temperatura de fusión menor que 121°C, en la que la poliolefina de cristalinidad controlable se define como que comprende al menos 90% de propileno y como que tiene una temperatura de reblandecimiento menor que 121°C.
2. Estructura según la reivindicación 1, en la que la poliolefina de cristalinidad controlable es un copolímero.
- 25 3. Estructura según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la poliolefina de cristalinidad controlable es un copolímero que comprende al menos 90% en peso de propileno así como menos de 10% de uno o varios comonomeros diferentes seleccionados de entre el grupo constituido por etileno, buteno, así como unos alcenos de C5 a C10.
- 30 4. Estructura según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la primera capa (A) presenta globalmente una temperatura de fusión mayor que 121°C.
- 35 5. Estructura según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el o los polímeros constitutivos de la capa A están exclusivamente seleccionados de entre el grupo constituido por las poliolefinas de cristalinidad controlable y por las poliolefinas poco cristalinas o amorfas.
- 40 6. Estructura según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una o varias capas exteriores a base de polímero(s) termoplástico(s) por el lado de la capa A y/o de la capa C opuesta a la capa B.
7. Estructura según una de las reivindicaciones anteriores, cuya capa superficial por el lado de la capa A comprende COC y/o PP homopolimérico mezclado con SEBS.
- 45 8. Estructura según la reivindicación 6, cuya capa superficial por el lado de la capa A comprende COC en mezcla con SEBS y VLDPE.
9. Procedimiento de fabricación de una estructura multicapa a base de polímeros termoplásticos, sustancialmente exenta de polímeros del cloruro de vinilo y de plastificantes de masa molecular Mw menor que 1.000, que comprende al menos 3 capas:
- 50 - una primera capa (A) que comprende al menos 60% en peso de al menos una poliolefina de cristalinidad controlable, siendo el grosor de la primera capa de al menos 20% del grosor total de la estructura, teniendo la primera capa un módulo de elasticidad menor que 350 MPa;
 - 55 - una segunda capa (B), dispuesta entre la primera (A) y la tercera (C) capa, que comprende al menos 40% en peso de al menos una poliolefina de cristalinidad controlable, teniendo globalmente la segunda capa una temperatura de reblandecimiento menor que 121°C;
 - 60 - una tercera capa (C) que comprende al menos 50% en peso de al menos una poliolefina de cristalinidad controlable, siendo el grosor de la tercera capa de 5 a 30% del grosor total de la estructura, y teniendo la tercera capa un módulo de elasticidad menor que el de la primera capa; en la que la poliolefina de cristalinidad controlable se define como que comprende al menos 90% de propileno y como que tiene una temperatura de reblandecimiento menor que 121°C.
- según el cual las diferentes capas de la estructura son coextrusionadas, y después sometidas:
- 65 - a al menos una etapa de estirado de al menos 100% que se desarrolla a una temperatura comprendida entre la temperatura de cristalización máxima de las poliolefinas de cristalinidad controlable (Tc) y Tf + 15°C, designando

Tf su temperatura de fusión mínima, y

- a al menos una etapa de relajación a dimensiones constantes durante al menos 10 s, que se desarrolla en el mismo intervalo de temperatura, y después
- a una etapa de enfriamiento súbito a una temperatura menor que la temperatura de cristalización máxima Tc.

10. Artículo que se presenta en forma de tubo, de película o de recipiente obtenido a partir de una estructura según una de las reivindicaciones 1 a 8.

11. Artículo obtenido mediante la soldadura de la estructura según la reivindicación 1 sobre sí misma o sobre otra estructura que tiene una capa externa de la misma composición que la capa (C).

12. Recipiente hermético obtenido a partir de un artículo según la reivindicación 11, que comprende al menos una soldadura permanente y separado en al menos dos compartimientos mediante una soldadura fácilmente separable.

13. Utilización del recipiente según la reivindicación 12 para el almacenamiento de fluidos a conservar y/o esterilizar separadamente y a mezclar justo antes del uso mediante la ruptura de la soldadura fácilmente separable.

14. Procedimiento de fabricación de un recipiente según la reivindicación 12, caracterizado porque la soldadura fácilmente separable se lleva a cabo a una temperatura menor que la de la soldadura permanente en al menos 5°C.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la soldadura permanente se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 125 y 160°C, y la soldadura fácilmente separable, a una temperatura comprendida entre 95 y 140°C.