

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 111**

51 Int. Cl.:

B32B 7/12 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2015 E 15167928 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2946920**

54 Título: **Película multicapa para envase recerrable con sistema de recierre mejorado**

30 Prioridad:

22.05.2014 FR 1454597

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

03.07.2017

73 Titular/es:

**BOSTIK SA (100.0%)
253 avenue du Président Wilson
93210 La Plaine Saint Denis, FR**

72 Inventor/es:

**ROBERT, CHRISTOPHE;
NOTTEAU, CHRISTOPHE y
SALLET, LUDOVIC**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 621 111 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

Película multicapa para envase recerrable con sistema de recierre mejorado

5 La presente invención tiene como objeto una película multicapa que comprende una capa formada por una composición autoadhesiva termofusible extrusionable, a un procedimiento de fabricación de dicha película, así como a su utilización para la fabricación de envases (o barquetas) recerrables destinados, en particular, al acondicionamiento de productos alimenticios, en especial perecederos.

Por las solicitudes WO 02/064694, WO 12/045950, WO 12/045951 y WO 14/020243 se conocen composiciones autoadhesivas termofusibles extruibles cuyo uso está dirigido a la fabricación de envases (o barquetas) recerrables.

10 Los envases recerrables, por ejemplo, en forma de barquetas o sobres, se utilizan en la industria agroalimentaria y la gran distribución para acondicionar productos perecederos, especialmente productos frescos. Estos envases se describen asimismo en la patente EP 1053952.

15 Después de una primera apertura del envase, y del consumo de una parte del producto alimenticio que contiene, el consumidor puede volver a cerrar manualmente el envase de forma sustancialmente hermética y asegurar, por lo tanto, eventualmente después de introducirlo en el refrigerador, la conservación de la porción restante del producto. Del mismo modo, es posible una serie de aperturas y recierres sucesivos.

Estos envases comprenden en general un contenedor (o recipiente) y un opérculo que forma una tapadera, que están unidos herméticamente entre sí por soldadura.

20 El receptáculo, más o menos profundo y relativamente rígido, está formado por una lámina multicapa (denominada también complejo o compuesto) que tiene un grosor mínimo de 200 μm , generalmente comprendido entre 200 y 1.000 μm . Esta lámina está termoformada, de manera que presenta un fondo plano sobre el cual se deposita el producto alimenticio y un contorno en forma de banda plana. Este contorno, generalmente paralelo al fondo, está unido por soldadura al opérculo, flexible y plano, que está formado por una película multicapa (también llamada complejo o compuesto) de un grosor comprendido, en general, entre 40 y 150 μm , y que en ocasiones se denomina película de sellado hermético.

25 Cuando se abre el envase, la película de sellado hermético se separa manualmente del receptáculo a la altura de la banda plana del contorno. Esta operación permite hacer aparecer una capa adhesiva a nivel de esta banda plana, tanto sobre la banda del opérculo como sobre la banda del receptáculo que anteriormente habían estado en contacto. Estas dos capas adhesivas (continuas o discontinuas), denominadas "hijas", son el resultado de la ruptura de una capa adhesiva inicial o "madre" o, eventualmente, de su separación (o desprendimiento) de una de las dos
30 capas de la película compleja multicapa que le son adyacentes. La capa adhesiva inicial, por lo tanto, es una de las capas de dicha película multicapa compleja que, en sí misma, es un elemento comprendido ya sea en la lámina compuesta que forma el receptáculo o, preferiblemente, en la película de sellado hermético.

35 Las dos capas adhesivas hijas que están presentes después de la apertura del envase sobre las bandas situadas sobre el contorno, con respecto al receptáculo y al opérculo, están dispuestas una frente a la otra. De este modo, basta con reposicionar el opérculo sobre el receptáculo, de acuerdo con sus posiciones en el envase antes de la apertura, para volver a poner en contacto las dos bandas de las capas adhesivas hijas. Entonces, una simple presión con la mano permite obtener el recierre del envase.

40 La composición adhesiva que forma las capas adhesivas madre e hijas es, por lo tanto, necesariamente un adhesivo sensible a la presión (llamado también autoadhesivo o, también PSA, siglas en inglés de "Adhesivo Sensible a la Presión").

45 Las composiciones autoadhesivas extruibles descritas en las solicitudes mencionadas anteriormente son composiciones termofusibles que comprenden una resina que produce pegajosidad y un copolímero en bloque estirénico que incluye un bloque elastómero. Las composiciones autoadhesivas termofusibles se denominan también, a menudo, HMPSA, correspondiente a las iniciales de la traducción en inglés de "*Hot Melt Pressure Sensitive Adhesive*". Se trata de sustancias sólidas a temperatura ambiente que no contienen agua ni disolvente. Cuando se aplican en estado fundido, solidifican al enfriarse, formando de este modo una capa adhesiva que asegura la unión entre dos capas delgadas de material polímero termoplástico que se deben ensamblar, proporcionando al mismo tiempo un envase que corresponde a las propiedades ventajosas de apertura y recierre.

50 Por otra parte, estas composiciones autoadhesivas termofusibles (o HMPSA), preparadas por la mezclado en caliente de sus ingredientes, presentan además la ventaja de poder estar en forma de gránulos (con un tamaño comprendido entre 1 y 10 mm) por medio de una etapa de extrusión que se lleva a cabo directamente en caliente, después de la mezclado, por ejemplo, por medio de un extrusor de doble husillo provisto de una herramienta de corte del producto extruido.

55 Gracias a los gránulos obtenidos de esta manera, la película tricapa que está formada por la capa de la composición autoadhesiva y las dos capas delgadas de material polímero termoplástico que se deben ensamblar, se puede

fabricar fácilmente por coextrusión, alimentando, por ejemplo, en un dispositivo de soplado de película, los materiales que forman las tres capas, en forma de gránulos del tamaño indicado anteriormente.

5 La facilidad de apertura de estos envases está estrechamente unida a las propiedades del PSA y, más en particular, a la fuerza que se debe aplicar durante la apertura del envase (denominada en lo sucesivo, primera apertura) para lograr la ruptura de la capa adhesiva madre y/o su separación de una de las dos capas adyacentes a la misma en la película compuesta multicapa, anteriormente mencionada.

10 La capacidad del envase para volver a cerrarse y la calidad del recierre obtenido (denominado en lo sucesivo, primer recierre) son importantes también para lograr nuevamente un envase sustancialmente hermético y, por lo tanto, apto para garantizar la conservación de su contenido. La calidad del primer recierre está asimismo estrechamente ligada a las propiedades del PSA. Se evalúa por la fuerza que se debe aplicar, durante la re-apertura (designada en lo sucesivo segunda apertura) para lograr nuevamente la ruptura y/o el desprendimiento de la capa adhesiva que se ha formado por el reposicionamiento de las dos capas adhesivas hijas, seguida de la presión manual aplicada sobre el contorno del envase.

15 La solicitud de patente EP 1053952 describe un envase recerrable con un contenido que comprende una capa complejable, una capa de adhesivo y una capa de soldadura que se puede rasgar. Este adhesivo es un autoadhesivo que se ha descrito de manera muy general.

La solicitud US 2013/0029553 describe una película multicapa para envases recerrables que comprende una capa termosoldable formada por un tereftalato de polietileno amorfo específico, una capa de PSA y al menos una capa de unión formada por un copolímero de etileno y acrilato de metilo.

20 La solicitud WO 12045951 da a conocer una película multicapa que comprende dos capas delgadas de materiales termoplásticos unidas entre sí por una capa de una composición adhesiva basada en copolímeros en bloque estirénicos, en donde dicha capa tiene un grosor comprendido entre 7 y 300 μm . Esta película multicapa, que es adecuada para la fabricación de envases recerrables, permite que la apertura de estos últimos sea más fácil al reducir la fuerza de primera apertura y manteniendo, al mismo tiempo, sustancialmente el mismo grado de calidad del subsiguiente recierre (o primer recierre).

25 De cualquier forma, en el marco de la constante mejora de los envases recerrables propuestos al consumidor por la industria, en la actualidad parece existir la necesidad creciente de mejorar el rendimiento del recierre de dichos envases.

30 Por consiguiente, la presente invención tiene como objeto proponer una película multicapa adecuada para la fabricación de un envase recerrable, que permite, al mismo tiempo que mantiene una primera apertura fácil del envase, mejorar la calidad del recierre (o primer recierre), con el fin de garantizar al consumidor de manera más eficaz la conservación de la parte restante del producto alimenticio perecedero.

Por lo tanto, la invención tiene igualmente como objeto aumentar la fuerza de la segunda apertura, aunque manteniendo la fuerza de la primera apertura dentro de un nivel aceptable.

35 Otro objeto de la presente invención es el de proponer una película multicapa que permite alcanzar los objetivos anteriores a temperatura ambiente, correspondiente a la temperatura a la que el consumidor procede a la apertura y al recierre del envase.

40 Otro objeto de la presente invención es proponer una película multicapa que se pueda fabricar por coextrusión a partir de materias primas dispuestas en forma de gránulos, en especial, por coextrusión por soplado de as, dirigida a la fabricación de un envase recerrable.

En la actualidad, se ha encontrado que estos objetivos se pueden obtener, total o parcialmente, por medio de la película multicapa según la invención que se describe a continuación.

45 Por lo tanto, la presente invención tiene como objeto, en primer lugar, una película multicapa que comprende dos capas delgadas D y E de un material termoplástico, unidas entre sí por una capa continua A, que tiene un grosor de 7 a 50 μm y que está formada por una composición autoadhesiva termofusible que tiene un índice de fluidez (o MFI) en el intervalo de 0,01 a 200 g/10 min y que comprende, con respecto al peso total de dicha composición:

- 40 a 70% en peso de una composición a1 de copolímeros en bloque estirénicos, que comprenden al menos un bloque elastómero, en donde dicha composición a1 está formada, con respecto a su peso total, por:

- 50
- 30 a 90% en peso de al menos un copolímero dibloque seleccionado del grupo que comprende los SI, SBI, SIB, SB, SEB y SEP, y
 - 10 a 70% en peso de al menos un copolímero tribloque seleccionado del grupo que comprende los SIS, SIBS, SBS, SEBS y SEPS;

en donde el contenido total de unidades estirénicas de dicha composición a1 varía entre 10 y 40% en peso con respecto al peso total de a1; y

- 5 - 30 a 60% en peso de una o múltiples resinas pegajosas a2 que tienen una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 5 y 140°C;

en donde dicha película multicapa se distingue además por que la capa adhesiva A está:

- unida a la capa D por medio de una capa de unión B, y

- 10 - unida a la capa E por medio de una capa de unión C,

en donde cada una de las dos capas B y C está formada, respectivamente, por una composición b y c que comprenden un polietileno o polipropileno modificados por un anhídrido cíclico de un ácido insaturado que tiene 4 a 8 átomos de carbono.

- 15 Además de los porcentajes indicados anteriormente, todos los porcentajes usados de manera general en el presente documento para señalar las cantidades de ingredientes de una composición correspondiente, si no se indica lo contrario, son porcentajes en peso con respecto al peso total de la citada composición.

A continuación, se describen de forma más detallada las características de las capas A, B, C, D y E que comprende la película multicapa según la invención.

Descripción de la composición a que forma la capa adhesiva A:

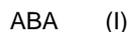
- 20 La composición a1 que está comprendida en la composición HMP5A a que constituye la capa adhesiva A, comprende uno o múltiples copolímeros en bloque estirénicos, con una masa molar media en peso Mw comprendida generalmente entre 50 kDa y 500 kDa.

Estos polímeros en bloque estirénicos están formados por bloques de diferentes monómeros polimerizados que incluyen al menos un bloque de poliestireno, y se preparan por técnicas de polimerización por radicales libres.

- 25 Si no se indica lo contrario, las masas molares medias en peso Mw que se ofrecen en este documento se expresan en Dalton (Da) y se determinan por cromatografía de permeación sobre gel, en donde la columna se calibra con patrones de poliestireno.

- 30 Los copolímeros tribloque incluyen dos bloques de poliestireno y un bloque elastómero. Pueden tener diversas estructuras: lineal, en estrella (también llamada radial), ramificada o, también, de tipo peine. Los copolímeros dibloque incluyen un bloque de poliestireno y un bloque elastómero.

Los copolímeros tribloque tienen como fórmula general:



en la que

A significa un bloque no elastómero estirénico (o poliestireno), y

- 35 B significa un bloque elastómero que puede ser:

- poliisopreno. El copolímero en bloque tiene entonces como estructura: poliestireno-poliisopreno-poliestireno, con la denominación: SIS;

- 40 - poliisopreno, seguido de un bloque de polibutadieno. El copolímero en bloque tiene entonces como estructura: poliestireno-poliisopreno-polibutadieno-poliestireno, con la denominación: SIBS;

- polibutadieno. El copolímero en bloque tiene entonces como estructura: poliestireno-polibutadieno-poliestireno, con la denominación: SBS;

- 45 - polibutadieno total o parcialmente hidrogenado. El copolímero en bloque tiene entonces como estructura: poliestireno-poliisopreno-poli(etilenobutileno)-poliestireno, con la denominación: SEBS;

- poliisopreno total o parcialmente hidrogenado. El copolímero en bloque tiene entonces como estructura: poliestireno-poliisopreno-poli(etilenopropileno)-poliestireno, con la denominación: SEPS.

- 50 Los copolímeros dibloque tienen como fórmula general:



en la que A y B son como se han definido anteriormente.

5 Cuando la composición a1 comprende múltiples copolímeros estirénicos tribloque, en donde estos últimos se seleccionan del grupo que comprende los SIS, SBS, SEPS, SIBS, SEBS, se entiende que los citados tribloques pueden pertenecer a solamente una o a múltiples de estas cinco familias de copolímeros. Lo mismo es válido, en su caso, para los copolímeros dibloque.

Es preferible utilizar una composición a1 que comprende un copolímero tribloque y un copolímero dibloque que tenga el mismo bloque elastómero, debido en particular a que estas mezclas están disponibles en el comercio.

Según una variante de realización especialmente preferida, el contenido de copolímero dibloque en la composición a1 puede variar de 40 a 90%, preferiblemente de 50 a 90% y, todavía más preferiblemente, de 50 a 60%.

10 Según una realización particularmente ventajosa de la composición a que forma la capa A comprendida en la película multicapa según la invención, la composición a1 está formada por un copolímero tribloque SIS y un copolímero dibloque SI. En este caso, el contenido total de unidades estirénicas de la composición a1) varía preferiblemente entre 10 y 20%.

Los copolímeros tribloque comprendidos en la composición a1 tienen preferiblemente una estructura lineal.

15 Los copolímeros en bloque estirénicos a bloque elastómero, especialmente de tipos SI y SIS que se pueden utilizar en la composición a), están disponibles en el comercio, a menudo en forma de mezclas tribloque/dibloque.

Kraton® D1113BT, de la Compañía Kraton y Quintac® 3520 de la sociedad Zeon Chemicals son ejemplos de composiciones a1 formadas por SIS y SI.

20 Kraton® D1113BT es una composición cuyo contenido global de unidades estirénicas es de 16% y que está formada por 45% de copolímero tribloque SIS lineal de Mw de aproximadamente 250 kDa, y 55% de copolímero dibloque SI de Mw de aproximadamente 100 kDa. Quintac® 3520 es una composición formada, respectivamente, por 22% y 78% de tribloque SIS lineal (Mw de aproximadamente 300 kDa) y dibloque SI (Mw de aproximadamente 130 kDa), cuyo contenido total de unidades estirénicas es de 15%.

25 La composición HMPSA a que forma la capa A comprende igualmente una o múltiples resinas pegajosas a2 que tienen una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 5 y 140°C.

La o las resinas pegajosas a2 que se utilizan tienen una masa molar media en peso Mw comprendida por lo general entre 300 y 5.000 Da y se seleccionan especialmente entre:

30 -(i) colofonias de origen natural o modificadas tales como la colofonia extraída de la resina de pino, la colofonia de madera extraída de raíces de árboles y sus derivados hidrogenados, deshidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados con monoalcoholes o polioles tales como glicerol;

35 -(ii) resinas obtenidas por hidrogenación, polimerización o copolimerización (con un hidrocarburo aromático) de mezclas de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen aproximadamente 5, 9 o 10 átomos de -(iii) carbono resultantes de fracciones de petróleo;

-(iii) resinas terpénicas obtenidas por lo general de la polimerización de hidrocarburos terpénicos tales como, por ejemplo, mono-terpeno (o pineno) en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, eventualmente modificados por la acción de fenoles;

40 -(iv) copolímeros basados en terpenos naturales, por ejemplo, estireno/terpeno, alfa-metil estireno/terpeno y vinil tolueno/terpeno.

45 La temperatura (o punto) de reblandecimiento de las resinas pegajosas que se usan en la composición según la invención puede variar de 5 a 140°C. La temperatura de reblandecimiento se determina según la prueba normalizada ASTM E 28, cuyo principio es el siguiente. Un anillo de latón de un diámetro aproximado de 2 cm se llena con la resina a analizar en estado fundido. Después de enfriar a temperatura ambiente, el anillo y la resina sólida se disponen horizontalmente en un baño de glicerina provisto de termostato, cuya temperatura puede variar en 5°C por minuto. Sobre el centro del disco de resina se deposita una bola de acero de aproximadamente 9,5 mm de diámetro. La temperatura de reblandecimiento es, durante la fase de aumento de temperatura del baño en 5°C por minuto, la temperatura a la que el disco de resina cede en una altura de 25,4 mm bajo el peso de la bola.

50 Según una variante preferida, se usan resinas alifáticas que pertenecen a las categorías (ii) o (iii) para las que se pueden citar como ejemplos de resinas disponibles en el comercio:

(ii) Escorez® 1310 LC, disponible en Exxon Chemicals, que es una resina obtenida por polimerización de una mezcla de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen aproximadamente 5 átomos de carbono, y que tienen una temperatura de reblandecimiento de 94°C y un Mw de aproximadamente

1.800 kDa; Escorez® 5400, también de Exxon Chemicals, que es una resina obtenida por polimerización y posterior hidrogenación de una mezcla de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen aproximadamente 9 o 10 átomos de carbono, y que tienen una temperatura de reblandecimiento de 100°C y un Mw de aproximadamente 570 kDa;

- 5 (iii) Dercolyte® S115, disponible en la compañía “Dérivés Résiniques et Terpéniques” (o DRT), que es una resina de terpeno con una temperatura de reblandecimiento de 115°C y un Mw de aproximadamente 2.300 Da.

Según una variante preferida, la composición HMPSA a que forma la capa A está constituida esencialmente por:

- 10 - 40 a 70% de la composición a1 de copolímeros en bloque estirénicos; y
 - 30 a 60% de al menos una resina pegajosa a2 que tiene una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 5 y 140°C.

15 Según otra variante preferida, la composición HMPSA a que forma la capa A comprende o está formada esencialmente por:

- 50 a 70% de la composición a1 de copolímeros en bloque estirénicos; y
 - 30 a 50% de al menos una resina pegajosa a2 que tiene una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 5 y 140°C.

20 Según todavía otra variante preferida, la composición HMPSA a que forma la capa A puede comprender igualmente, además de la composición a1 y la (o las) resinas pegajosas a2, 0,1 a 2% de uno o múltiples estabilizadores (o antioxidantes). Estos compuestos se introducen para proteger la composición de una degradación resultante de una reacción con el oxígeno que puede producirse por acción del calor, la luz o de catalizadores residuales sobre determinadas materias primas tales como resinas pegajosas. Estos compuestos puede incluir antioxidantes primarios que capturan los radicales libres y que, por lo general, son fenoles sustituidos tales como Irganox® 1010 de CIBA. Los antioxidantes primarios se pueden usar solos o en combinación con otros antioxidantes tales como los fosfitos como Irgafos® 168, también de CIBA, o también con estabilizadores UV tales como las aminas.

25 Del mismo modo, la composición a puede comprender un plastificante, aunque en una cantidad no mayor que 5%. Como plastificante se puede usar un aceite parafínico y nafténico (tal como Primol® 352 de la compañía Esso) que, eventualmente, comprende compuestos aromáticos (tales como Nyflex® 222B).

30 Por último, la composición a puede comprender cargas minerales u orgánicas, pigmentos o colorantes.

35 El índice de fluidez (o “Melt Flow Index” MFI) de la composición autoadhesiva termofusible a de la capa A se mide a 190°C y para un peso total de 2,16 kg, en conformidad con la condición d) de la norma ISO 1133. El MFI es la masa de composición (dispuesta previamente en un cilindro vertical) que fluye en 10 min a través de una boquilla de diámetro fijo, bajo el efecto de una presión ejercida por un pistón cargado que tiene un peso total de 2,16 kg. Si no se menciona lo contrario, los valores indicados del MFI en el presente documento han sido medidos bajo estas mismas condiciones.

De manera más particular, se prefieren composiciones autoadhesivas termofusibles de la capa A que tengan un MFI en el intervalo de 2 a 100 g/10 min.

40 Descripción de las composiciones b y c que forman, respectivamente, las capas de unión B y C:

Las capas de unión B y C se denominan también “capas intermedias” o con la expresión en inglés “*tie layers*”.

Estas dos capas están formadas, respectivamente, por las composiciones b y c, idénticas o diferentes, que comprenden cada una un polietileno o polipropileno modificados con un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado con 4 a 8 átomos de carbono.

45 Muy especialmente, se prefiere como anhídrido cíclico el anhídrido maleico.

Con la expresión “polietileno modificado” por el citado anhídrido se designa un copolímero de etileno y de dicho anhídrido, es decir, un homopolímero o copolímero de etileno injertado con dicho anhídrido.

Los copolímeros de etileno y anhídrido son, por ejemplo, copolímeros estadísticos que comprenden:

- 50 - una unidad de repetición derivada del etileno;
 - una unidad de repetición derivada del anhídrido cíclico y, eventualmente,

- una unidad de repetición derivada de una alfa-olefina que puede tener de 3 a 20 átomos de carbono. Las alfa-olefinas utilizadas pueden ser propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-tetradeceno y 1-octadeceno.

5 Los copolímeros de etileno y anhídrido pueden comprender 0,3 a 20% en peso del anhídrido anteriormente definido y, cuando está presente el correspondiente comonómero, de 20 a 30% en peso de alfa-olefina. La unidad de repetición derivada del etileno puede representar aproximadamente 20, 40 o 50% hasta aproximadamente 70, 80, 90 o 95 % en peso del copolímero.

10 Los homopolímeros o copolímeros de polietileno pueden incluir un polietileno lineal tal como HDPE (polietileno de alta densidad, por sus siglas en inglés), un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), muy baja densidad (VLDPE) o de densidad ultra-baja (ULDPE), un polietileno ramificado tal como el polietileno de baja densidad. Estos polietilenos se pueden preparar por múltiples métodos, incluida la polimerización en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, la polimerización catalizada por un metaloceno y la polimerización por radicales libres.

15 Los homopolímeros (o copolímeros) de etileno injertados se preparan haciendo reaccionar un (co)polímero de etileno ya formado con el compuesto a injertar por calentamiento, con o sin catalizador generador de radicales libres (tal como un peróxido orgánico) y en presencia, o no, de un disolvente.

Ninguno de los átomos que forman el radical injertado, frecuentemente agregados por una reacción por radicales libres, se incorpora a la cadena principal del (co)polímero de etileno. El radical injertado está unido, a modo de grupo pendiente, a ciertas unidades de repetición de la cadena principal del (co)polímero.

20 El polímero de etileno injertado con el anhídrido maleico es un homopolímero o un copolímero. Un copolímero de este tipo es, por ejemplo, un copolímero estadístico que comprende, además de la unidad de repetición derivada del etileno, una unidad de repetición derivada de una alfa-olefina tal como se ha definido anteriormente.

Es preferible utilizar composiciones b y c formadas esencialmente por polietileno modificado por anhídrido maleico y, muy especialmente, LLDPE modificado por anhídrido maleico.

En el comercio hay disponibles numerosos polietilenos modificados por anhídrido maleico.

25 En este sentido, se pueden citar Bynel® 4206, comercializado por DuPont, que es un LLDPE modificado por anhídrido maleico, o también Orevac® 18360, comercializado por Arkema, y Bynel® 41E865, de DuPont, que son LLDPE injertados con anhídrido maleico.

Según una variante preferida, el polietileno modificado incluido en las composiciones b) y c) es un homopolímero o copolímero de etileno injertado.

30 Según una variante igualmente preferida, las composiciones b y c de las capas B y C son idénticas.

Descripción de la composición que forma las capas D y E:

La capa adhesiva A permite asegurar, por medio de las capas de unión B y C, la unión entre una capa delgada complejable D y una capa delgada E que se puede cerrar y separar.

35 La capa complejable se puede complejar (o contra-adherir) con otras capas para la producción del envase, por ejemplo, con una capa rígida para formar el receptáculo.

La capa que se puede cerrar y separar permite garantizar, a nivel del contorno a lo largo del cual el receptáculo está unido por soldadura al opérculo, la primera apertura del envase, por medio de una zona fragilizada que se puede separar. Después de la apertura, la zona fragilizada permite la aparición de:

- 40 - la capa adhesiva madre sobre la banda del opérculo y/o sobre la banda del receptáculo que estaban en contacto en el envase cerrado, y/o
- dos capas adhesivas hijas, resultantes de la rotura de la capa adhesiva madre, y que se localizan en la banda del opérculo y/o la banda del receptáculo.

45 Los materiales que se utilizan para formar las dos capas D y E son, por lo general, un polímero termoplástico (idéntico o diferente para las dos capas) tales como:

- polietileno (PE),
- polipropileno (PP),
- 50 - un copolímero a base de etileno y propileno,
- poliamida (PA),

- tereftalato de polietileno (PET), o también
- 5 - un copolímero a base de etileno tal como, por ejemplo, un copolímero injertado con anhídrido maleico, un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH), un copolímero de etileno y un acrilato de alquilo tal como el acrilato de metilo (EMA) o de butilo (EBA),
- 10 - poliestireno (PS),
- policloruro de vinilo (PVC),
- polifluoruro de vinilideno (PVDF),
- 15 - un polímero de ácido láctico (PLA), o
- un polihidroxicanoato (PHA).

20 Para la formación de las dos capas D y E se prefiere usar un material poliolefínico y, muy en particular, PE y, de manera todavía más preferible, un PE de baja densidad (también denominado *Low Density PolyEthylene* o LDPE por su designación en inglés).

Según otra realización, la película multicapa según la invención comprende, además de las 5 capas A, B, C, D y E, otras capas delgadas necesarias para la realización del envase tales como, por ejemplo:

- una capa rígida necesaria para la resistencia mecánica del receptáculo, o
- 25 - una capa imprimible, o también
- una capa con efecto barrera contra el oxígeno, el vapor de agua o el monóxido de carbono.

30 Los materiales que se usan para formar las citadas capas pueden ser idénticos o diferentes y comprenden, por lo general, polímeros termoplásticos que se pueden seleccionar entre los polímeros mencionados anteriormente para las capas D y E.

El grosor de la capa A puede variar, preferiblemente, de 8 a 25 μm , todavía más preferiblemente, de 10 a 20 μm .

Por su parte, el grosor de las capas de unión B y C está comprendido, por lo general, entre 1 y 10 μm , preferiblemente, entre 2 y 8 μm .

35 El grosor de las dos capas D y E, así como de las restantes capas usadas eventualmente en la película multicapa según la invención, puede variar dentro de un amplio intervalo que va de 5 a 150 μm .

Según una variante de realización, la película multicapa según la invención es una película de 5 capas, formada por la capa adhesiva A, las dos capas intermedias B y C, y las dos capas externas D y E, en una estructura D/B/A/C/E, en donde el signo “/” indica que las caras de las correspondientes capas están en contacto directo.

40 La presente invención se refiere, asimismo, a un procedimiento de fabricación de la película multicapa según se ha definido anteriormente, que se distingue por que comprende la coextrusión de la composición autoadhesiva termofusible a, de las composiciones b y c, y de los materiales que forman las capas D y E.

45 Preferiblemente, las composiciones y materiales que forman las capas A, B, C, D y E se suministran al dispositivo de coextrusión en forma de gránulos de un tamaño comprendido entre 1 y 10 mm, preferiblemente entre 2 y 5 mm. De esta forma, la composición autoadhesiva utilizada en la película multicapa según la invención permite de manera especialmente ventajosa asegurar al mismo tiempo las propiedades que requiere dicha película y la posibilidad de una presentación de dicha composición a en forma de los gránulos mencionados anteriormente. Las restantes capas eventualmente comprendidas en la película multicapa se pueden obtener por la incorporación al dispositivo de coextrusión de los correspondientes materiales componentes, en forma de gránulos del mismo tamaño, por un procedimiento de laminación de la película obtenida directamente de la coextrusión usando, por ejemplo, un adhesivo a base de poliuretano.

50 La composición adhesiva a se puede preparar, bajo esta forma de gránulos, simplemente mezclando sus ingredientes en caliente, entre 150 y 200°C, preferiblemente a alrededor de 160°C, por medio de una extrusora de doble husillo, provista de una herramienta de corte del producto extruido a la salida de la boquilla.

55 De manera especial, se prefiere el procedimiento de coextrusión de película por soplado. Tal como lo conocen los expertos en la materia, este procedimiento comprende:

- fusión, en extrusoras separadas, de las composiciones y materiales que forman las capas A, B, C, D y E, a continuación
- 5 - paso de las correspondientes corrientes a través de un conjunto de boquillas anulares y concéntricas, de modo que se forma una burbuja tubular de múltiples capas en el orden correspondiente al que se desea para la estructura final, seguidamente
- expansión radial (en relación con la boquilla anular) y estiramiento (en sentido axial) de la burbuja, a continuación
- 10 - enfriamiento de la burbuja.

Las características geométricas de las boquillas, al igual que los parámetros del procedimiento tales como la proporción de expansión radial y la velocidad de estiramiento, se fijan de manera que se obtenga el grosor deseado para las diferentes capas que forman la película multicapa. Para una descripción más extensa del procedimiento de coextrusión de película por soplado se hace especial referencia a la solicitud de patente US 2013/0029553.

La presente invención se refiere además al uso de la película multicapa tal como se ha descrito anteriormente para la fabricación de envases recerrables.

El uso para la fabricación de barquetas recerrables resulta especialmente conveniente y, según una forma de realización, particularmente preferido para la fabricación de la película desprendible que sirve de tapa de estas barquetas.

Los siguientes ejemplos se ofrecen con fines exclusivamente ilustrativos de la invención y en ningún caso se deben interpretar como que limitan el alcance de la misma.

Ejemplo A (referencia): composición a de la capa A

Se prepara en forma de un líquido viscoso una composición formada, sobre la base de % en peso/en peso, por 59,5% de Kraton® D1113BT, 25% de Escorez® 1310 LC, 15% de Dercolyte® S115 y 0,5% de Irganox® 1010 por simple mezcla de los ingredientes a 160°C, por medio de una extrusora de doble husillo.

Se determina un MFI de 57 g/10 min.

Ejemplo B (referencia): película tricapa D/A/E formada por una capa A de la composición del Ejemplo A:

Esta película tricapa se fabrica por medio de un dispositivo piloto de coextrusión de película por soplado de funcionamiento continuo, en el que se alimentan tres extrusoras:

- en una de ellas, con la composición a del Ejemplo A, y
- en las otras dos, con LDPE;

en donde las tres composiciones están en forma granulada, con un tamaño de aproximadamente 4 mm.

Los parámetros del procedimiento se ajustan de tal manera que se fabrica una película tricapa formada por:

- a modo de capa A, por una capa de 15 µm de grosor, formada por la composición del Ejemplo A;
- a modo de capa delgada complejable D, por una capa de 30 µm de grosor formada por LDPE;
- 40 - a modo de capa delgada E que se puede cerrar y separar, por una capa de 15 µm de grosor formada también por LDPE.

Entre los parámetros que se fijan habitualmente, se puede mencionar una proporción de expansión radial de la burbuja igual a 3, una velocidad de estiramiento de 7 m/min y un flujo global de 11 kg/hora.

La película tricapa obtenida de este modo tiene un grosor total de 60 µm, una longitud de 50 m y está acondicionada en forma de una bobina de 250 mm de ancho.

Medición de la fuerza de primera apertura por pelado a T de 23°C:

A partir de la película tricapa obtenida de este modo se corta una muestra en forma de lámina rectangular de formato A4 (21 x 29,7 cm).

La cara externa de la capa complejable D de esta muestra:

- 50 - se somete inicialmente a un tratamiento de superficie Corona (mediante un plasma), a continuación

- se compleja (alternativamente, se contra-adhiere o lamina) sobre una película de PET de 23 μm de grosor por medio de un adhesivo con disolventes, a base de poliuretano, y con ayuda de un dispositivo de revestimiento de tipo barra de Mayer.

5 Entonces, la lámina rectangular se trata en una prensa durante 24 horas.

A continuación, dicha lámina rectangular se pliega según una línea situada en el centro, paralela al lado menor del rectángulo, lo que lleva a poner en contacto consigo misma la capa E que se puede cerrar y separar.

10 Se procede entonces a un cierre parcial, por medio de dos mandíbulas de pinzas calefactables a 130°C, aplicadas bajo una presión de 6 bar durante 1 segundo, de modo que se obtienen zonas cerradas de forma rectangular (8 cm de longitud y 1 cm de ancho), dispuestas perpendicularmente a la línea de plegado. Se corta cada una de las zonas cerradas para obtener una probeta de tracción en la que la zona cerrada de 8 cm de longitud se prolonga (hasta el extremo opuesto a la línea de plegado) por medio de dos bandas de aproximadamente 2 cm de longitud, que han quedado libres y no están cerradas.

15 Estas dos bandas libres se fijan a dos dispositivos de fijación (llamados mordaza) unidas, respectivamente, a una parte fija y a una parte móvil de un aparato de tracción, situadas sobre un eje vertical. Este aparato de tracción es un dinamómetro.

20 Cuando por medio de un mecanismo de accionamiento de la parte móvil se alcanza una velocidad uniforme de 300 mm/min que da lugar al pelado de las dos capas cerradas, los extremos se desplazan de manera progresiva en un eje vertical, formando un ángulo de 180°. Un sensor de fuerza unido a dicha parte móvil mide la fuerza soportada por la probeta que se sostiene de este modo. La medición se realiza en una cámara climática, mantenida a una temperatura de 23°C.

La fuerza obtenida se indica en la Tabla 1.

Medición de la fuerza de la segunda apertura por pelado a T de 23°C:

25 Las dos partes de la probeta anterior se posicionan nuevamente, después del pelado, una frente a la otra y se hacen contactar manualmente. Se les somete entonces a una presión ejercida por medio de un rodillo de 2 kg de peso, con el que se establece un movimiento de ida y vuelta en una dirección paralela a la longitud de la probeta.

De este modo, se obtiene una probeta de tracción idéntica a la preparada para la prueba de pelado anterior, que se repite a continuación.

La fuerza obtenida se indica en la Tabla 1.

30 Ejemplos 1 a 3: películas de 5 capas D/B/A/C/E que comprenden una capa A formada por la composición del Ejemplo A.

Se repite el Ejemplo B, modificando el procedimiento de coextrusión para agregar a la película tricapa dos capas B y C que tienen el mismo grosor de 5 μm y la misma composición, concretamente un LLDPE modificado con anhídrido maleico, tal como se indica en la Tabla 1.

35 Se obtiene una película de 5 capas, con un grosor total de 70 μm .

Las fuerzas de la 1ª y 2ª apertura se muestran en la Tabla 1.

Los resultados de la fuerza de la 1ª apertura son mayores que los obtenidos para el Ejemplo B, pero se corresponden con una calidad de apertura del envase recerrable perfectamente aceptable.

40 Los resultados obtenidos para la fuerza de la 2ª apertura ponen de manifiesto un claro incremento con respecto al Ejemplo B, lo cual indica de manera significativa una mejora de la calidad del recierre del envase recerrable, siguiente a su 1ª apertura.

Tabla 1

	Ejemplo B	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Material que forma las 2 capas de unión B y C	No aplicable	LLDPE injertado con anhídrido maleico (Bynel® 41E865)	LLDPE injertado con anhídrido maleico (Orevac® 18360)	LLDPE injertado con anhídrido maleico (Bynel® 4206)
Fuerza de apertura de 1ª (N/cm)	3,36	5,58	7,37	10,67
Fuerza de apertura de 2ª (N/cm)	0,85	1,19	1,92	3,47

REIVINDICACIONES

1. Película multicapa que comprende 2 capas delgadas D y E de un material termoplástico, unidas entre sí por una capa continua A que tiene un grosor comprendido entre 7 y 50 μm , y que está formada por una composición autoadhesiva termofusible a, que tiene un índice de fluidez (o MFI) comprendido entre 0,01 y 200 g/10 min, y que comprende con respecto al peso total de dicha composición:
- 40 a 70% en peso de una composición a1 de copolímeros en bloque estirénicos que comprenden al menos un bloque elastómero, en donde dicha composición a1 está formada, con respecto a su peso total, por:
 - 30 a 90% en peso de al menos un copolímero dibloque seleccionado del grupo que comprende los SI, SBI, SIB, SB, SEB y SEP, y
 - 10 a 70% en peso de al menos un copolímero tribloque seleccionado del grupo que comprende los SIS, SIBS, SBS, SEBS y SEPS;
 - el contenido de unidades estirénicas de dicha composición a1 varía de 10 a 40% en peso, con respecto al peso total de a1; y
 - 30 a 60% en peso de una o múltiples resinas pegajosas a2, que tienen una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 5 y 140°C;
- en donde dicha película multicapa se caracteriza, además, por que la capa adhesiva A está:
- unida a la capa D por medio de una capa de unión B, y
 - unida a la capa E por medio de una capa de unión C,
- en donde cada una de las 2 capas B y C están formadas, respectivamente, por una composición b y c, que comprenden un polietileno o polipropileno modificados con un anhídrido cíclico de un ácido insaturado que tiene 4 a 8 átomos de carbono.
2. Película multicapa según la reivindicación 1, caracterizada por que el contenido de copolímero dibloque en la composición a1 varía entre 40 y 90%, preferiblemente, entre 50 y 90%.
3. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que la composición a1 está formada por un copolímero tribloque SIS y un copolímero dibloque SI.
4. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la o las resinas pegajosas a2 que se utilizan, tienen masas molares medias en peso Mw comprendidas entre 300 y 5.000 Da, y se seleccionan de:
- (i) colofonias de origen natural o modificadas tales como la colofonia extraída de la resina de pino, la colofonia de madera extraída de raíces de árboles y sus derivados hidrogenados, deshidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados con monoalcoholes o polioles tales como glicerol;
 - (ii) resinas obtenidas por hidrogenación, polimerización o copolimerización (con un hidrocarburo aromático) de mezclas de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen aproximadamente 5, 9 o 10 átomos de carbono resultantes de fracciones de petróleo;
 - (iii) resinas terpénicas obtenidas por lo general de la polimerización de hidrocarburos terpénicos tales como, por ejemplo, mono-terpeno (o pineno) en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, eventualmente modificados por la acción de fenoles;
 - (iv) copolímeros basados en terpenos naturales, por ejemplo, estireno/terpeno, alfa-metil estireno/terpeno y vinil tolueno/terpeno.
5. Película multicapa según la reivindicación 4, caracterizada por que la o las resinas pegajosas a2 son resinas alifáticas que pertenecen a las categorías (ii) o (iii).
6. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que las composiciones b y c comprenden un polietileno o polipropileno modificados con anhídrido maleico.
7. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que las composiciones b y c están formadas esencialmente por LLDPE modificado con anhídrido maleico.
8. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que las composiciones b y c son idénticas.

9. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que las capas D y E están formadas por un material poliolefínico.
10. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que el grosor de la capa A varía de 8 a 25 μm , y el grosor de las capas de unión B y C está comprendido entre 1 y 10 μm .
- 5 11. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que el grosor de la capa A varía de 10 a 20 μm , y el grosor de las capas de unión B y C está comprendido entre 2 y 8 μm .
- 10 12. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que se trata de una película de 5 capas formada por la capa adhesiva A, las 2 capas intermedias B y C, y las 2 capas externas D y E, en una estructura D/B/A/C/E, en donde el signo "/" significa que las caras de las capas correspondientes están en contacto directo.
13. Procedimiento de fabricación de la película multicapa tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que comprende la coextrusión de la composición autoadhesiva termofusible a, las composiciones b y c, y de los materiales que forman las capas D y E.
- 15 14. Procedimiento de fabricación de la película multicapa según la reivindicación 13, caracterizado por que la coextrusión se lleva a cabo por soplado de película.
15. Uso de la película multicapa tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 12 para la fabricación de envases recerrables.