

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 991**

51 Int. Cl.:

<b>C09J 153/02</b>	(2006.01) <b>B29K 25/00</b>	(2006.01)
<b>B32B 7/12</b>	(2006.01) <b>B29L 7/00</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/08</b>	(2006.01) <b>B29L 9/00</b>	(2006.01)
<b>B29C 49/04</b>	(2006.01) <b>B32B 27/30</b>	(2006.01)
<b>B65D 77/20</b>	(2006.01) <b>B32B 27/32</b>	(2006.01)
<b>B65D 65/40</b>	(2006.01) <b>B32B 27/34</b>	(2006.01)
<b>C09J 123/20</b>	(2006.01) <b>B32B 27/36</b>	(2006.01)
<b>C09J 145/00</b>	(2006.01) <b>C09J 7/02</b>	(2006.01)
<b>B29C 49/22</b>	(2006.01)	
<b>B29K 23/00</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2015 E 15174317 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2966140**

54 Título: **Autoadhesivos termofusibles extrusionables para envases que pueden volver a cerrarse, con propiedades organolépticas mejoradas**

30 Prioridad:

**08.07.2014 FR 1456561**

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

**01.08.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROBERT, CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 627 991 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

Autoadhesivos termofusibles extrusionables para envases que pueden volver a cerrarse, con propiedades organolépticas mejoradas

5 La presente invención tiene por objeto una nueva composición autoadhesiva termofusible extrusionable, así como una película multicapa destinada a la fabricación de envases (o bandejas) que pueden volver a cerrarse, que comprende una capa adhesiva constituida por dicha composición y que presenta propiedades organolépticas mejoradas.

10 Se conocen, especialmente por las solicitudes WO 02/064694, WO 12/045950 y WO 12/045951, composiciones autoadhesivas termofusibles extrusionables destinadas a una utilización para la fabricación de envases (o bandejas) que pueden volver a cerrarse.

Las bandejas que pueden volver a cerrarse se utilizan en la industria agroalimentaria y la gran distribución para envasar artículos alimentarios, especialmente productos frescos. Tales envases se describen en la patente US 4673601 y la solicitud de patente EP 1053952.

15 Después de una primera apertura del envase y el consumo de una parte del producto alimentario que contiene, el usuario puede volver a cerrar manualmente el envase de manera sustancialmente hermética, y asegurar por consiguiente, si fuera necesario, después de meterlo en el frigorífico, la conservación de la parte restante del producto. Es igualmente posible una sucesión de reaperturas y de cierres.

Estos envases comprenden en general un continente (o recipiente) y una tapa que forma una cubierta, que se fijan uno con otro herméticamente mediante soldadura.

20 El recipiente, más o menos profundo y relativamente rígido, está constituido por una hoja multicapa (conocida también como compleja o compuesta) con un espesor mínimo de 200  $\mu\text{m}$ , en general comprendida entre 200 y 1000  $\mu\text{m}$ . Esta hoja está termoconformada de forma que presenta un fondo plano sobre el que se apoya el producto alimentario, y un contorno en forma de banda plana. Este contorno, generalmente paralelo al fondo, está unido por soldadura a la tapa, flexible y plana, que está constituida por una película multicapa (calificada igualmente de compleja o compuesta) de espesor comprendido en general entre 40 y 150  $\mu\text{m}$ , y que se designa a veces con la denominación de película de cierre.

30 Durante la apertura del envase, la película de cierre se separa manualmente del recipiente al nivel de la banda plana del contorno. Esta operación hace aparecer una capa adhesiva al nivel de esta banda plana, tanto sobre la banda de la tapa como sobre la banda del recipiente que estaban anteriormente en contacto. Estas 2 capas adhesivas (continuas o discontinuas) "conocidas como hijas" resultan de la ruptura de una capa adhesiva inicial o "madre" o, eventualmente, de su separación (o desprendimiento) de una de las 2 capas de la película compleja multicapa que le son adyacentes. La capa adhesiva inicial es por lo tanto una de las capas de dicha película compleja multicapa, que es ella misma un elemento comprendido o en la hoja compuesta que constituye el recipiente o, eventualmente, en la película de cierre.

35 Las 2 capas adhesivas hijas que están presentes, después de la apertura del envase, sobre las bandas situadas sobre el contorno respectivo del recipiente y de la tapa, están por lo tanto opuestas una a la otra. De esta manera, es suficiente volver a poner en su sitio la tapa sobre el recipiente, conforme a su posición en el envase antes de la apertura, para volver a poner en contacto las 2 bandas de capas adhesivas hijas. Una simple presión manual permite entonces obtener el cierre del envase.

40 La composición adhesiva que constituye las capas adhesivas madre e hijas es por lo tanto necesariamente un adhesivo sensible a la presión (denominado igualmente autoadhesivo o además PSA, del inglés "Pressure Sensitive Adhesive").

45 Las composiciones autoadhesivas extrusionables descritas en las solicitudes citadas anteriormente son composiciones termofusibles que comprenden una resina taquificante y un copolímero en bloque estirénico que incluye un bloque elastómero. Son sustancias sólidas a temperatura ambiente que no contienen ni agua ni disolvente. Aplicadas en estado fundido, solidifican durante su enfriamiento, formando de este modo una capa adhesiva que asegura la unión entre las 2 capas delgadas de material polimérico termoplástico que hay que juntar, ofreciendo al envase correspondiente las propiedades ventajosas de apertura y de cierre.

50 Asimismo, estas composiciones autoadhesivas termofusibles, que se preparan mezclando en caliente sus ingredientes, presentan además la ventaja de poder ponerse en forma de gránulos (de tamaño comprendido entre 1 y 10 mm) por medio de una etapa de extrusión, realizada directamente en caliente después de la etapa de mezclado, por ejemplo por medio de un extrusor de 2 tornillos equipado con un utensilio de corte del producto extrudido.

55 Gracias a los gránulos obtenidos de este modo, la película, por ejemplo tricapa, que está constituida por la capa de composición autoadhesiva termofusible y de las 2 capas delgadas de material polimérico termoplástico que hay que

juntar, puede fabricarse cómodamente mediante coextrusión, alimentando principalmente un dispositivo de soplado tubular con los materiales constitutivos de las 3 capas en forma de gránulos de tamaño definido previamente.

5 Sin embargo, en el marco de la mejora constante de los envases de productos alimentarios propuestos por la industria al consumidor, actualmente es cada vez más necesario tener en cuenta el impacto de dichos envases sobre una posible alteración de las propiedades organolépticas de los artículos alimentarios envasados, y especialmente sobre un riesgo de alteración de su sabor y/o de su olor (o aroma), muy particularmente en el caso de envases herméticos.

10 Tratándose de composiciones autoadhesivas termofusibles para envases que pueden volver a cerrarse conocidas de la técnica anterior, se considera que este impacto puede resultar de la presencia en dichas composiciones de cantidades muy bajas – llegando hasta un límite máximo de 5 ppm – de compuestos orgánicos volátiles de masa molecular baja (inferior a 1000 Da) que provienen de las impurezas presentes en las materias primas: por ejemplo restos de los monómeros u oligómeros que se aplican en las reacciones de polimerización de los copolímeros en bloques estirénicos o de las resinas taquificantes.

15 No se puede descartar de este modo el riesgo de que, en el envase final, los compuestos orgánicos volátiles presentes en estado de restos en la composición autoadhesiva termofusible migren a través de las capas de materiales termoplásticos de la película compleja para penetrar en el artículo alimentario, y modificar las propiedades organolépticas. Este riesgo no puede descartarse si se considera que ciertas personas muy sensibles a las sensaciones olfativas y/o gustativas son capaces de detectar restos que van hasta 1 ppb de ciertas sustancias.

20 La solicitud de patente WO 14/020243 describe, para esta misma problemática organoléptica, una composición autoadhesiva termofusible constitutiva de una capa que une, en una película multicapa, 2 capas delgadas de material termoplástico, y que comprende obligatoriamente una zeolita hidrófoba.

25 La presente invención tiene como objetivo proponer otra composición autoadhesiva termofusible extrusionable que la descrita para esta última solicitud, que permite, sin por ello necesitar la presencia de una zeolita hidrófoba, conferir a la película multicapa de la que constituye la capa adhesiva, un menor riesgo de alteración de las propiedades organolépticas del artículo alimentario envasado, y más particularmente de su sabor.

Otro objetivo de la presente invención es proponer una composición autoadhesiva termofusible extrusionable que presenta una homogeneidad mejorada de aspecto, comprendida en la capa adhesiva comprendida en la película multicapa.

30 Otro objetivo de la presente invención es proponer una composición autoadhesiva termofusible extrusionable así como una película multicapa que comprende 2 capas delgadas de materiales termoplásticos unidos entre ellos por una capa de dicha composición, y que da a estas 2 capas delgadas propiedades de apertura y de cierre, aptas para la utilización de dicha película para la fabricación de un envase que puede volver a cerrarse.

35 Otro objetivo de la presente invención es fabricar dicha película multicapa por un procedimiento industrial de coextrusión en caliente de los materiales constitutivos de cada capa, tal como la coextrusión por soplado tubular, que comprende la introducción de dichos materiales en forma de gránulos.

La presente invención tiene por lo tanto por objeto en primer lugar una composición autoadhesiva termofusible a con un índice de flujo de fusión (o MFI) de 0,01 a 200 g/10 min y que comprende, sobre la base del peso total de dicha composición a:

40 - de 45 a 70% en peso de una composición a1 de copolímeros en bloques estirénicos que comprenden al menos un bloque elastómero, estando dicha composición a1 constituida, sobre la base de su peso total:

- de 30 a 90% en peso de al menos un copolímero dibloque de tipo estireno-isopreno (SI), y de
- de 10 a 70% en peso de al menos un copolímero tribloque lineal estireno-isopreno-estireno (SIS),

variando el contenido total en unidades estirénicas de dicha composición a1 de 10 a 40% en peso sobre la base del peso total de a1, y

45 - de 30 a 55% en peso de al menos una resina taquificante a2 con una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 5 y 150°C, y obtenida mediante un procedimiento que comprende:

- una primera etapa de polimerización de una composición escogida entre:
  - una composición (i) constituida esencialmente por hidrocarburos insaturados con 9 átomos de carbono, o
  - una composición (ii) constituida esencialmente por dicitropentadieno y por sus derivados con 10 átomos
- 50 de carbono, después
- una segunda etapa de hidrogenación del polímero obtenido de este modo.

- Se ha encontrado de hecho que la elección de la resina taquificante específica a2 combinada con la elección de un copolímero en bloque estirénico de tipo SIS/SI permite, de manera sorprendente, obtener una película multicapa que es adecuada para la fabricación de envases que pueden volver a cerrarse para artículos alimentarios, y que permite además reducir el riesgo de alteración de las propiedades organolépticas de los artículos alimentarios envasados.
- 5 Además la composición autoadhesiva termofusible conforme a la invención es extrusionable, lo que permite presentarla en forma de gránulos de tamaño comprendido entre 1 y 10 mm, lo que es particularmente ventajoso para la fabricación de la película multicapa correspondiente.
- Los porcentajes anteriores, así como los utilizados de manera general en la presente memoria para expresar las cantidades corresponden, en ausencia de indicación contraria, a porcentajes peso/peso. También se especifica igualmente que los porcentajes indicados anteriormente para las cantidades, en la composición a, de la composición a1 de copolímeros en bloques y de la resina taquificante a2, son porcentajes relativos al peso total de dicha composición a. Ocurre lo mismo para los porcentajes indicados para los componentes opcionales comprendidos en la composición a que se especifican posteriormente en la presente memoria.
- 10 Los copolímeros SI y SIS comprendidos en la composición a conforme a la invención tienen una masa molar media ponderada en masa Mw comprendida entre 60 kDa y 400 kDa. En ausencia de indicación contraria, las masas moleculares medias ponderadas en masa Mw que se dan en la presente memoria se expresan en dalton (Da) y se determinan por cromatografía de filtración en gel, estando calibrada la columna con patrones de poliestireno.
- 15 Conforme a una variante preferida de la composición autoadhesiva termofusible a conforme a la invención, el contenido en dibloques SI en la composición a1 de copolímeros en bloques estirénicos puede variar de 50 a 80%, aún más preferiblemente de 55 a 80%.
- 20 Conforme a aún otra variante preferida, el contenido total en unidades estirénicas de la composición a1 de copolímeros en bloques estirénicos puede variar de 13 a 18%.
- Los copolímeros de tipo SIS y SI que son susceptibles de aplicarse para la preparación de la composición autoadhesiva termofusible a están disponibles comercialmente. Dichos copolímeros están disponibles en forma de composiciones tribloque/dibloque. El Kraton<sup>®</sup> D1113BT de la empresa Kraton y el Quintac<sup>®</sup> 3520 de la empresa Zeon Chemicals son ejemplos de tales composiciones.
- 25 El Kraton<sup>®</sup> D1113BT es una composición cuyo contenido total en unidades estirénicas es de 16%, y que está constituida por 45% de copolímero tribloque SIS lineal de Mw de aproximadamente 250 kDa, y por 55% de copolímero dibloque SI de Mw de aproximadamente 100 kDa. El Quintac<sup>®</sup> 3520 es una composición que está constituida, respectivamente, por 22% y por 78% de tribloque SIS lineal (Mw de aproximadamente 300 kDa) y de dibloque SI (Mw de aproximadamente 130 kDa), y cuyo contenido total en unidades estirénicas es de 15%.
- 30 La composición autoadhesiva termofusible a conforme a la invención comprende al menos una (o varias) resina taquificante a2. Esta resina a2 tiene una masa molar media ponderada en masa, Mw, comprendida generalmente entre 300 y 5000 Da. La temperatura (o punto) de reblandecimiento de las resinas taquificantes utilizables en la composición a puede variar de 5 a 150°C.
- 35 La temperatura de reblandecimiento (designada frecuentemente en la materia por el signo inglés R&B por "Ring and Ball") se determina conforme al ensayo normalizado ASTM E 28 cuyo principio es el siguiente. Un anillo de latón de diámetro de aproximadamente 2 cm se llena con la resina a ensayar en estado fundido. Después de enfriar a temperatura ambiente, el anillo y la resina sólida se colocan horizontalmente en un baño de glicerina termorregulado, cuya temperatura puede variar 5°C por minuto. Una bola de acero de aproximadamente 9,5 mm de diámetro se centra sobre el disco de resina sólida. La temperatura de reblandecimiento es – durante la fase de subida de la temperatura a razón de 5°C por minuto – la temperatura a la que el disco de resina fluye de una altura de 25,4 mm bajo el peso de la bola.
- 40 Una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 80 y 150°C es más particularmente preferida.
- 45 El procedimiento de obtención de la resina a2 se aplica, en una 1ª etapa, por polimerización de los compuestos constitutivos de las composiciones (i) o (ii), las cuales se obtienen, por ejemplo, a partir de la destilación de la nafta. Los hidrocarburos insaturados de la composición (i) pueden ser alifáticos o no.
- La hidrogenación del polímero obtenido se realiza según las modalidades conocidas, que conducen a una hidrogenación parcial o total de los enlaces insaturados, preferiblemente total.
- 50 Numerosas resinas que responden a la definición de la resina a2 están disponibles comercialmente. Se puede citar como ejemplo de tales resinas:
- la Regalite<sup>™</sup> R1125, disponible en la empresa Eastman, que es una resina totalmente hidrogenada con una temperatura de reblandecimiento de 125°C, una masa molar media ponderada en masa Mw de 1200 Da, y que se obtiene por polimerización de una composición (i) de hidrocarburos insaturados con 9 átomos de carbono;

- el Escorez™ 5340, disponible en la empresa ExxonMobil, que es una resina totalmente hidrogenada con una temperatura de reblandecimiento de 140°C, una masa molar media ponderada en masa Mw de 680 Da, y que se obtiene por polimerización de una composición (ii);

5 -el Escorez™ 5400, disponible en la empresa ExxonMobil, que es una resina parcialmente hidrogenada con una temperatura de reblandecimiento de 100°C, una masa molar media ponderada en masa Mw de 570 Da, y que se obtiene por polimerización de una composición (ii).

10 Se pueden citar igualmente como otros ejemplos de resinas a2 disponibles comercialmente las Regalite™ R1090 y R1100 de Eastman (R&B respectivas de 90°C y 100°C), las Arkon™ P90, P100, P125 disponibles en la empresa Arakawa (R&B respectivas de 90°C, 100°C y 125°C), las Escorez™ 5300 y 5380 de la empresa ExxonMobil (R&B respectivas de 105°C y 85°C, y Mw respectivas de 590 y 460 Da), las Sukorez™ SU90, SU100, SU 120 de la empresa Kolon (R&B respectivas de 90°C, 100°C, 120°C).

Conforme a una variante preferida, la composición autoadhesiva termofusible a conforme a la invención comprende de 50 a 70% de la composición a1 y de 30 a 50% de la (o de las) resina taquificante a2.

15 Conforme a otra variante preferida, la composición a está constituida esencialmente por la composición a1 y por la resina taquificante a2 en las cantidades comprendidas en los ámbitos especificados anteriormente.

Por los términos "constituida esencialmente", se quiere decir que, además de la composición a1 y de la (o las) resina taquificante a2, la composición a contiene igualmente uno o varios componentes opcionales, pero en una cantidad que no excede 5%, y preferiblemente 2%.

20 De tales componentes opcionales, cuyo contenido en la composición a puede ir de 0,1 a 2%, son por ejemplo estabilizantes (o antioxidantes). Estos compuestos se introducen para proteger la composición de una degradación que resulta de una reacción con el oxígeno que es susceptible de formarse por acción del calor, de la luz o de catalizadores residuales sobre ciertas materias primas tales como las resinas taquificantes. Estos compuestos pueden incluir antioxidantes primarios que atrapan los radicales libres, y son generalmente fenoles sustituidos como el Irganox® 1010 de CIBA. Los antioxidantes primarios pueden utilizarse solos o en combinación con otros  
25 antioxidantes tales como los fosfitos como el Irgafos® 168 igualmente de CIBA, o aún con estabilizantes UV tales como aminas.

Se puede citar igualmente como ejemplo de tales componentes opcionales, un plastificante, cuyo contenido en la composición a no exceda 5%. Se puede utilizar como plastificante un aceite parafínico y nafténico (como el Primol® 352 de la empresa ESSO) que comprende eventualmente compuestos aromáticos (como el Nyflex 222B).

30 Finalmente, otros ejemplos de tales componentes opcionales son cargas minerales u orgánicas, pigmentos o colorantes.

35 El índice de flujo de fusión (o Melt Flow Index, MFI) de la composición autoadhesiva termofusible a se determina a 190°C y para un peso total de 2,16 kg, conforme a la condición d) de la norma ISO 1133. El MFI es la masa de composición (previamente colocada en un cilindro vertical) que fluye en 10 minutos a través de una hilera de diámetro fijado, bajo el efecto de una presión ejercida por un pistón cargado, con el peso total de 2,16 kg. En ausencia de una mención contraria, los valores de MFI indicados en la presente memoria se han determinado en las mismas condiciones.

Las composiciones autoadhesivas termofusibles con una MFI que va de 2 a 70 g/10 min son más particularmente preferidas.

40 Conforme a una variante muy particularmente preferida a la vista de la fabricación de la película multicapa, la composición a conforme a la invención se presenta en forma de gránulos de tamaño comprendido entre 1 y 10 mm, preferiblemente entre 2 y 5 mm.

La composición a puede prepararse bajo esta forma por un procedimiento que comprende:

45 - una simple etapa de mezclamiento de los ingredientes en caliente, entre 150 y 200°C, preferiblemente a aproximadamente 160°C, por medio de un extrusor de 2 tornillos equipado con un utensilio de corte del producto extrudido que sale de la hilera, después

- una etapa de enfriamiento, por ejemplo a temperatura ambiente.

50 La presente invención tiene por objeto en segundo lugar una película multicapa que comprende 2 capas delgadas B y C de material termoplástico, unidas entre ellas por una capa adhesiva A, caracterizada porque dicha capa A tiene un espesor comprendido entre 7 y 50 µm, y está constituida por la composición autoadhesiva termofusible a, tal como se ha definido anteriormente.

La capa adhesiva A asegura preferiblemente la unión entre una capa delgada que puede ser compleja B y una capa delgada que puede sellarse y secarse C.

El espesor de la capa adhesiva A está comprendido preferiblemente entre 7 y 35  $\mu\text{m}$ , y aún más preferiblemente comprendido entre 7 y 25  $\mu\text{m}$ .

Conforme a otra variante preferida, el espesor de la capa adhesiva A puede estar comprendido igualmente entre 10 y 35  $\mu\text{m}$ , o aún mejor entre 10 y 25  $\mu\text{m}$ .

- 5 La capa que puede ser compleja B puede hacerse compleja (o contracolada) con otras capas para la realización del envase, por ejemplo con una capa rígida para la realización del recipiente.

La capa que puede sellarse y secarse C permite asegurar, al nivel del contorno a lo largo del cual el recipiente está unido por soldadura a la tapa, la primera apertura del envase, por medio de una zona debilitada que se puede secar. Después de la apertura, la zona debilitada deja aparecer:

- 10 - la capa adhesiva madre sobre la banda de la tapa y/o sobre la banda del recipiente que estaban en contacto en el envase cerrado, y/o

- 2 capas adhesivas hijas que resultan de la ruptura de la capa adhesiva madre y localizadas sobre la banda de la tapa y/o la banda del recipiente.

- 15 El material utilizable para constituir las 2 capas B y C es generalmente un polímero termoplástico (idéntico o diferente para las 2 capas) tal como:

- polietileno (PE),

- polipropileno (PP),

- un copolímero a base de etileno y de propileno,

- poliamida (PA),

- 20 - tereftalato de polietileno (PET), o aún

- un copolímero a base de etileno, como por ejemplo un copolímero injertado con anhídrido maleico, un copolímero de etileno y de acetato de vinilo (EVA), un copolímero de etileno y de alcohol vinílico (EVOH), un copolímero de etileno y de un acrilato de alquilo, tal como acrilato de metilo (EMA) o de butilo (EBA),

- poliestireno (PS),

- 25 - poli(cloruro de vinilo) (PVC)

- poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF),

- un polímero de ácido láctico (PLA), o

- un polihidroxicanoato (PHA).

- 30 Se prefiere utilizar para constituir las 2 capas B y C un material poliolefínico, y muy particularmente el PE, y aún más preferiblemente un PE de baja densidad (designado igualmente con la denominación inglesa de Low Density PolyEthylene o LDPE).

El espesor de las capas B y C es susceptible de variar en un amplio ámbito que va de 5 a 150  $\mu\text{m}$ .

Conforme a una variante preferida, la película multicapa conforme a la invención comprende, además de las capas A, B y C, 2 capas de unión D y E tales que la capa adhesiva A está:

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

- unida a la capa C por medio de la capa E.

- 40 Las capas de unión D y E se designan igualmente con la denominación de "capas intermedias" o con la expresión inglesa de "tie layers" y tienen generalmente un espesor comprendido entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 2 y 8  $\mu\text{m}$ . La utilización de tales capas de enlace permite ventajosamente mejorar la calidad del cierre de la película multicapa, y por lo tanto del envase que puede volver a cerrarse correspondiente, asegurando de este modo al consumidor de manera más eficaz la conservación de la parte restante del producto alimentario perecedero contenido en el envase, después de la primera apertura de este último.

- 45 Las capas de unión D y E están constituidas respectivamente por composiciones d y e, idénticas o diferentes, con una temperatura de fusión de aproximadamente 80 a 120°C, y que comprenden esencialmente polímeros elegidos entre:

- homopolímeros o copolímeros de etileno,
- homopolímeros o copolímeros de propileno,
- copolímeros de etileno con un comonomero polar, y
- homopolímeros o copolímeros de olefinas injertadas.

5 Se hace referencia para aclaraciones más amplias sobre estas composiciones d y e en la solicitud de patente US 2013/0029553.

Preferiblemente, las composiciones d y e comprenden cada una un polietileno o polipropileno modificados con un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado con de 4 a 8 átomos de carbono.

El anhídrido maleico es un anhídrido cíclico muy particularmente preferido.

10 Se entiende designar por "polietileno modificado" con dicho anhídrido o un copolímero de etileno y dicho anhídrido, o un homopolímero o copolímero de etileno injertado con dicho anhídrido.

Conforme a otra variante de realización, la película multicapa conforme a la invención comprende, además de las 3 capas esenciales, A, B y C, y las 2 capas opcionales D y E, otras capas delgadas necesarias para la realización del envase, como por ejemplo:

- 15
- una capa rígida necesaria para la resistencia mecánica del recipiente, o
  - una capa imprimible, o aún
  - una capa con efecto barrera contra el oxígeno, el vapor de agua o bien el monóxido de carbono.

Los materiales utilizables para constituir dichas capas pueden ser idénticos o diferentes, y comprenden en general polímeros termoplásticos que pueden elegirse entre los polímeros citados anteriormente para las capas B y C.

20 Conforme a una variante de realización, la película multicapa conforme a la invención es una película de 3 capas constituida por la capa adhesiva A y las 2 capas B y C, conforme a la secuencia B/A/C, en la que el signo "/" significa que las caras de las capas implicadas están en contacto directo.

25 Conforme a otra variante de realización, la película multicapa conforme a la invención es una película de 5 capas constituida por la capa adhesiva A, las 2 capas intermedias D y E y las 2 capas externas B y C, conforme a la secuencia B/D/A/E/C, en la que el signo "/" significa que las caras de las capas implicadas están en contacto directo.

La presente invención se refiere además a un procedimiento de fabricación de la película multicapa tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque comprende una etapa de coextrusión de la composición autoadhesiva termofusible a y de los materiales constitutivos de las capas B y C y, si fuera necesario, de las capas D y E.

30 Preferiblemente, las composiciones y materiales constitutivos de las capas A, B, C y, si fuera necesario, D y E, se alimentan en el dispositivo de coextrusión en forma de gránulos de tamaño comprendido entre 1 y 10 mm, preferiblemente entre 2 y 5 mm. De este modo, la composición autoadhesiva a aplicada en la película multicapa conforme a la invención permite, de manera particularmente ventajosa, asegurar a la vez las propiedades requeridas para dicha película y la posibilidad de una presentación de dicha composición a en forma de los gránulos citados anteriormente. Las otras capas comprendidas eventualmente en la película multicapa pueden obtenerse o por

35 incorporación en el dispositivo de coextrusión de los materiales constitutivos correspondientes en forma de gránulos del mismo tamaño (como por ejemplo para las capas de unión D y E), o por un procedimiento de formación de una capa compleja de la película que procede directamente de la coextrusión, aplicando por ejemplo un adhesivo a base de poliuretano.

40 El dispositivo de coextrusión aplicado en el procedimiento de fabricación es preferiblemente un dispositivo de coextrusión por soplado de burbuja (conocido igualmente con la denominación de "coextrusión por soplado tubular"). De manera conocida por el especialista en la técnica, este procedimiento comprende:

- la fusión, en extrusores separados, de las composiciones y materiales constitutivos de las capas A, B y C, así como, si fuera necesario, D y E, después
  - el paso de los flujos correspondientes a través de un conjunto de hileras anulares y concéntricas, de modo
- 45 que se forma una burbuja tubular de varias capas, en el orden correspondiente al deseado para la estructura final, después
- la expansión radial (en relación con la hilera anular) y el estiramiento (en el sentido axial) de la burbuja, después
  - el enfriamiento de la burbuja.

Las características geométricas de las hileras, lo mismo que los parámetros del procedimiento tales como la tasa de expansión radial y la velocidad de estiramiento, se fijan para obtener el espesor deseado para las diferentes capas constitutivas de la película multicapa. Se hace referencia especialmente para una más amplia descripción del procedimiento de coextrusión por soplado de burbuja, en la solicitud de patente US 2013/0029553.

5 La presente invención se refiere además a la utilización de la película multicapa tal como se ha descrito anteriormente para la fabricación de envases que pueden volver a cerrarse.

La utilización para la fabricación de bandejas que pueden volver a cerrarse es particularmente ventajosa, y conforme a un modo de realización particularmente preferido para la fabricación de la película de cierre de estas bandejas.

10 Los ejemplos siguientes se dan a título puramente ilustrativo de la invención, y no deben interpretarse en ningún caso como limitantes del alcance.

Ejemplo A (referencia):

1. Preparación de una composición autoadhesiva termofusible a:

15 La composición adhesiva indicada en la tabla siguiente se prepara en forma de gránulos de tamaño de aproximadamente 4 mm, por mezclamiento de sus ingredientes a 160°C por medio de un extrusor de 2 tornillos, extrusión a través de una hilera, después corte del producto extrudido y enfriamiento a temperatura ambiente.

El MFI determinado es de 57 g/10 min.

2. Preparación de una película tricapa B/A/C que comprende una capa A de la composición del ejemplo A:

Esta película tricapa se fabrica por medio de un dispositivo piloto de coextrusión por soplado de burbuja que funciona en continuo, en el que se alimentan 3 extrusores:

- 20
- por uno, con la composición a del ejemplo A, y
  - por los otros 2, con el LPDE;

estando las 3 composiciones en forma de gránulos de tamaño de aproximadamente 4 mm.

Los parámetros del procedimiento se ajustan para fabricar una película tricapa constituida:

- 25
- como capa A, una capa de espesor de 15  $\mu\text{m}$  constituida por la composición del ejemplo A,
  - como capa delgada que puede ser compleja B, una capa de espesor de 30  $\mu\text{m}$  constituida por LDPE,
  - como capa delgada que puede sellarse y secarse C, una capa de espesor de 15  $\mu\text{m}$  constituida igualmente por LDPE.

Entre los parámetros fijados usualmente, se puede citar una tasa de expansión radial de la burbuja igual a 3, una velocidad de estiramiento de 7 m/min y un caudal global de 11 kg/h.

30 La película tricapa obtenida de este modo tiene un espesor total de 60  $\mu\text{m}$ , una longitud de 50 m y está empaquetada en forma de una bobina de 250 mm de ancho.

Determinación de la fuerza de primera apertura por peladura en T a 23°C:

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

35 La cara externa de la capa que puede ser compleja B de esta muestra se:

- somete en un primer tiempo a un tratamiento de superficie Corona (por medio de un plasma), después
- hace compleja en un segundo tiempo (dicho de otra manera contracolada o laminada) sobre una película PET de espesor de 23  $\mu\text{m}$  por medio de un adhesivo con base de poliuretano y con la ayuda de un aparato de recubrimiento del tipo barra de Mayer.

40 La hoja rectangular se coloca entonces bajo presión durante 24 h.

Después, dicha hoja rectangular se dobla conforme a una línea situada en su mitad y paralela al lado pequeño del rectángulo, conduciendo a la puesta en contacto con sí misma de la capa E que puede sellarse y secarse.

45 Se procede entonces a un sellado parcial, por medio de dos mordazas calefactoras a 130°C, aplicadas a una presión de 6 bar durante 1 segundo, para obtener zonas selladas de forma rectangular (8 cm de longitud y 1 cm de anchura) dispuestas perpendicularmente a la línea de pliegue. Cada zona sellada se corta para obtener una probeta de

tracción en la cual la zona sellada de 8 cm de longitud se alarga (en la extremidad opuesta a la línea de pliegue) por 2 bandas de aproximadamente 2 cm de longitud libres y sin sellar.

5 Estas dos bandas libres se fijan sobre dos dispositivos de atadura (denominados mordazas) unidos, respectivamente, a una parte fija y una parte móvil de un aparato de tracción que se sitúan sobre un eje vertical. Este aparato de tracción es un dinamómetro.

10 Mientras que un mecanismo de accionamiento comunica a la parte móvil una velocidad uniforme de 300 mm/min que conduce a la peladura de 2 capas selladas, las extremidades se desplazan progresivamente según un eje vertical que forma un ángulo de 180°. Un transductor de fuerza unido a dicha parte móvil mide la fuerza soportada por la probeta mantenida de este modo. La medida se lleva a cabo en una cámara climática mantenida a una temperatura de 23°C.

La fuerza obtenida se indica en la tabla.

Determinación de la fuerza de segunda apertura por peladura en T a 23°C:

15 Las 2 partes de la probeta anterior, después de la peladura, se recolocan confrontadas una con la otra y se ponen en contacto manualmente. Se someten entonces a una presión ejercida por medio de un rodillo de 2 kg de masa con el cual se procede a un movimiento de ida y vuelta según una dirección paralela a la longitud de la probeta.

Se obtiene de este modo una probeta de tracción de forma idéntica a la preparada para el ensayo de peladura anterior, que entonces se repite.

La fuerza obtenida se indica en la tabla.

Ensayo de evaluación de la alteración del sabor de mantequilla puesta en contacto con la composición adhesiva:

20 Este ensayo se lleva a cabo sobre una barra de mantequilla de 125 g de dimensiones 110 x 65 x 17 mm.

Esta barra se centra horizontalmente sobre un rectángulo de dimensiones 110 x 65 mm cortado en la hoja de película tricapa en formato A4 mencionada anteriormente, estando la barra en contacto con la capa que puede sellarse y secarse C de dicha película.

25 La cara superior de la barra de mantequilla se recubre luego con un segundo rectángulo de película tricapa idéntico al primero, y está igualmente en contacto con la capa que puede sellarse y secarse C.

La estructura obtenida de este modo se envasa exteriormente en papel de aluminio, después se coloca durante 10 días en un frigorífico mantenido a 10°C.

Como referencia, se procede igualmente durante el mismo tiempo al almacenamiento en el mismo frigorífico de una barra de mantequilla idéntica a la anterior, que se envasa simplemente en papel de aluminio.

30 Al cabo de 10 días, las 2 barras de mantequilla se recuperan, se cortan cada una en 20 trozos de 6 g aproximadamente y se pasan a un panel de 10 personas para evaluar el sabor. Cada miembro del panel asigna, después de la degustación, una nota de 0 a 4 a los trozos procedentes de la barra puesta en contacto con la película tricapa que comprende la capa adhesiva A, con relación a los trozos procedentes de la barra de referencia, conforme al baremo siguiente:

- 35
- 0 = sin diferencia perceptible
  - 1 = diferencia apenas perceptible
  - 2 = poca diferencia
  - 3 = diferencia marcada
  - 4 = mucha diferencia

40 La nota media obtenida se indica en la tabla.

Ejemplos 1 y 2 (conforme a la invención):

Se repite el ejemplo A con las composiciones a indicadas en la tabla.

El MFI obtenido para cada composición a, las fuerzas medidas para la 1ª y la 2ª apertura se indican en la tabla, así como los resultados del ensayo de evaluación de la alteración del sabor de la mantequilla.

Se observa que la fuerza de 1ª apertura se mantiene sensiblemente estable con relación a la medida para el ejemplo A de referencia. En cambio, la fuerza de 2ª apertura se reduce, pero se estima que corresponde a una calidad de cierre (tras la primera apertura del envase) todavía aceptable.

5 Por otra parte, la alteración del sabor de la mantequilla que resulta de la composición a se reduce de manera muy significativa con relación al ejemplo A.



**REIVINDICACIONES**

1. Composición autoadhesiva termofusible a con un con un índice de flujo de fusión de 0,01 a 200 g/10 min y que comprende, sobre la base del peso total de dicha composición a:
- 5 - de 45 a 70% en peso de una composición a1 de copolímeros en bloques estirénicos que comprenden al menos un bloque elastómero, estando dicha composición a1 constituida, sobre la base de su peso total:
- de 30 a 90% en peso de al menos un copolímero dibloque de tipo estireno-isopreno (SI), y de
  - de 10 a 70% en peso de al menos un copolímero tribloque lineal estireno-isopreno-estireno (SIS),
- variando el contenido total en unidades estirénicas de dicha composición a1 de 10 a 40% en peso sobre la base del peso total de a1, y
- 10 - de 30 a 55% en peso de al menos una resina taquificante a2 con una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 5 y 150°C, y obtenida mediante un procedimiento que comprende:
- una primera etapa de polimerización de una composición escogida entre:
    - una composición (i) constituida esencialmente por hidrocarburos insaturados con 9 átomos de carbono, o
    - 15 - una composición (ii) constituida esencialmente por dicitropentadieno y por sus derivados con 10 átomos de carbono, después
  - una segunda etapa de hidrogenación del polímero obtenido de este modo.
2. Composición autoadhesiva termofusible conforme a la reivindicación 1, caracterizada porque el contenido en dibloques SI en la composición a1 varía de 50 a 80%.
- 20 3. Composición autoadhesiva termofusible conforme a una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque la temperatura de reblandecimiento de la resina taquificante a2 está comprendida entre 80 y 150°C.
4. Composición autoadhesiva termofusible conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque está constituida esencialmente por la composición a1 y por una resina taquificante a2.
- 25 5. Composición autoadhesiva termofusible conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque su índice de reblandecimiento va de 2 a 70 g/10 min.
6. Composición autoadhesiva termofusible conforme a una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque se presenta en forma de gránulos de tamaño comprendido entre 1 y 10 mm.
7. Película multicapa que comprende 2 capas delgadas B y C de material termoplástico unidas entre ellas por una capa adhesiva A, caracterizada porque dicha capa A tiene un espesor comprendido entre 7 y 50 µm y está constituida por la composición autoadhesiva termofusible a tal como la definida en una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 30 8. Película multicapa conforme a la reivindicación 7, caracterizada porque el espesor de la capa adhesiva A está comprendida entre 7 y 35 µm.
9. Película multicapa conforme a una de las reivindicaciones 7 o 8, caracterizada porque comprende, además de las capas A, B y C, 2 capas de unión D y E tales que la capa adhesiva A está:
- 35 - unida a la capa B por medio de la capa D, y
- unida a la capa C por medio de la capa E.
10. Película multicapa conforme a una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizada porque las capas de unión D y E están constituidas por composiciones d y e, idénticas o diferentes, con una temperatura de fusión de aproximadamente 80 a 120°C, y que comprenden esencialmente polímeros elegidos entre:
- 40 - homopolímeros o copolímeros de etileno,
- homopolímeros o copolímeros de propileno,
- copolímeros de etileno con un comonomero polar, y
- homopolímeros o copolímeros de olefinas injertadas.

11. Película tricapa conforme a una de las reivindicaciones 7 o 8, caracterizada porque está constituida por la capa adhesiva A y las 2 capas B y C, conforme a la secuencia B/A/C, en la que el signo “/” significa que las caras de las capas implicadas están en contacto directo.
- 5 12. Película de 5 capas conforme a una de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizada porque está constituida por la capa adhesiva A, las 2 capas intermedias D y E y las 2 capas externas B y C, conforme a la secuencia B/D/A/E/C, en la que el signo “/” significa que las caras de las capas implicadas están en contacto directo.
13. Procedimiento de fabricación de la película multicapa tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 7 a 12, caracterizado porque comprende una etapa de coextrusión de la composición autoadhesiva termofusible a y de los materiales constitutivos de las capas B y C y, si fuera necesario, de las capas D y E.
- 10 14. Procedimiento de fabricación conforme a la reivindicación 13, caracterizado porque las composiciones y materiales constitutivos de las capas A, B, C y, si fuera necesario, D y E, se alimentan en el dispositivo de coextrusión en forma de gránulos de tamaño comprendido entre 1 y 10 mm.
- 15 15. Procedimiento de fabricación de la película multicapa conforme a una de las reivindicaciones 13 o 14, caracterizado porque el dispositivo de coextrusión aplicado es un dispositivo de coextrusión por soplado de burbuja.
- 15 16. Utilización de la película multicapa tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 7 a 12, para la fabricación de envases que pueden volver a cerrarse.