



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 659 169

51 Int. Cl.:

C09J 153/02 (2006.01) B32B 7/12 (2006.01) B65D 77/20 (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 23.09.2011 PCT/FR2011/052220

(87) Fecha y número de publicación internacional: 12.04.2012 WO12045951

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 23.09.2011 E 11773763 (5)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 17.01.2018 EP 2622038

(54) Título: Película multicapa para embalaje recerrable

(30) Prioridad:

27.09.2010 FR 1057740

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 14.03.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

NOTTEAU, CHRISTOPHE y ROBERT, CHRISTOPHE

(74) Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P** 

#### **DESCRIPCIÓN**

Película multicapa para embalaje recerrable

5

15

20

25

30

35

45

La presente invención tiene como objeto una película multicapa que comprende una capa constituida por una composición autoadhesiva termofusible que se puede extrudir, un procedimiento de fabricación de dicha película así como su utilización para la fabricación de embalajes (o bandejas) recerrables, destinadas en particular al envasado de géneros alimentarios, en especial perecederos.

Las bandejas recerrables se utilizan en la industria agroalimentaria y en la gran distribución para envasar géneros perecederos, en especial productos frescos. Tales embalajes se describen en los documentos de las patentes y solicitudes de patentes US 4673601, EP 1053952 y WO 02/064694.

Después de una primera apertura del embalaje y del consumo de una parte del producto alimentario que contiene, el usuario puede volver a cerrar manualmente el embalaje de forma sustancialmente hermética y asegurar, en consecuencia, si es necesario tras colocarlo en el frigorífico, la conservación de la parte restante del producto. Asimismo, es posible una sucesión de reaperturas y nuevos cierres.

Estos embalajes comprenden, en general, un continente (o envase o recipiente) y un sistema de cierre que hace de tapa, que están fijados entre sí uno al otro herméticamente mediante soldadura.

El recipiente, más o menos profundo y relativamente rígido, está constituido por una lámina multicapa (denominada también complejo o compuesto) que tiene un espesor mínimo de 200 µm y que está, en general, comprendido entre 200 y 1000 µm. Esta lámina es termoformada de forma que presente un fondo plano sobre el cual reposa el producto alimentario y un área o contorno en forma de banda plana. Este contorno, generalmente paralelo al fondo, está unido, mediante soldadura, al sistema de cierre, flexible y plano, que está constituido por una película multicapa (calificada igualmente de complejo o compuesto) de espesor en general comprendido entre 40 y 150 µm y que se denomina en ocasiones película de cierre.

Cuando se abre el embalaje, la película de cierre se separa manualmente del recipiente a la altura de la banda plana del contorno. Esta operación deja aparecer una capa adhesiva al nivel de esta banda plana, tanto sobre la banda de cierre como sobre la banda del recipiente que estaban antes en contacto. Estas dos capas adhesivas (continuas o discontinuas) denominadas "hijas" resultan de la ruptura de una capa adhesiva inicial o "madre", o, eventualmente, de su separación (o despegado) de una de las dos capas de la película compleja multicapa que le son adyacentes. La capa adhesiva inicial es por tanto una de las capas de dicha película compleja multicapa que es ella misma un elemento comprendido ya sea en la lámina compuesta que constituye el recipiente o ya sea, eventualmente, en la película de cierre.

Las dos capas adhesivas hijas que están presentes, tras la apertura del embalaje, sobre las bandas situadas sobre el contorno respectivo del recipiente y del sistema de cierre están por lo tanto una frente a la otra. Así, basta con reposicionar el sistema de cierre sobre el recipiente, según su posición en el embalaje antes de su apertura, con el fin de volver a poner en contacto las dos bandas de capas adhesivas hijas. Una simple presión manual permite entonces obtener el nuevo cierre del embalaje.

La sustancia adhesiva que constituye las capas adhesivas madre e hija es por tanto necesariamente un adhesivo sensible a la presión (también denominado autoadhesivo o incluso PSA, del inglés "pressure sensitive adhesive", o adhesivo sensible a la presión).

La facilidad de apertura de tales embalajes está estrechamente ligada a las propiedades del PSA y más particularmente a la fuerza que hace falta aplicar, cuando se abre el embalaje (denominada de ahora en adelante primera apertura) para obtener la ruptura de la capa adhesiva madre y/o su separación de una de las dos capas que le son adyacentes en la película compuesta multicapa mencionada precedentemente.

La capacidad del embalaje de volver a cerrarse y la calidad del nuevo cierre obtenido (denominado de ahora en adelante primer nuevo cierre) son igualmente importantes para disponer de nuevo de un embalaje sustancialmente hermético y por lo tanto apto para asegurar la conservación de su contenido. La calidad del primer nuevo cierre está asimismo estrechamente ligada a las propiedades del PSA. Se evalúa mediante la fuerza que es necesario aplicar cuando se realiza la reapertura (denominada en adelante segunda apertura), para obtener de nuevo la ruptura y/o el despegado de la capa adhesiva que ha sido formada por el reposicionamiento de las dos capas adhesivas hijas, seguido de la presión manual aplicada sobre el contorno del embalaje.

50 El documento de la patente de Estados Unidos US 4673601 describe una película compuesta utilizable para la fabricación de embalajes que se pueden volver a cerrar que comprende una capa adhesiva a base de adhesivos termofusibles, por ejemplo, copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) y copolímeros de bloques estireno / butadieno / estireno (SBS) y estireno / isopreno / estireno (SIS).

El documento de la solicitud de patente EP 1053952 enseña un embalaje recerrable con un continente que comprende una capa complejable, una capa de adhesivo y una capa soldadora que se puede rasgar. Este adhesivo es un autoadhesivo que se describe de manera muy general.

El documento de la solicitud de patente internacional WO 02/064694 divulga una película multicapa que comprende una capa adhesiva constituida por una composición autoadhesiva termofusible que comprende 65 % de una mezcla de copolímeros de bloque estirénicos del tipo estireno – isopreno – estireno cuyo contenido en unidades de repetición estirénicas es de 18 % y el contenido en dibloques SI es de 45 %. Dicha película se fabrica por coextrusión por soplado de tubo para su utilización posterior en un embalaie recerrable.

5

10

15

30

35

40

45

El documento de la solicitud de patente EP 2123444 describe una película compleja que comprende dos capas delgadas de materiales unidas entre sí por una capa de una composición adhesiva a base de copolímeros de bloque estirénicos cuyo espesor no sobrepasa 10 µm. Esta película no es adecuada para la fabricación de embalajes recerrables.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una película multicapa adecuada para la fabricación de embalajes recerrables y que permite disminuir la fuerza de primera apertura del embalaje, manteniendo a la vez sustancialmente al mismo nivel la calidad del nuevo cierre posterior (o primer nuevo cierre).

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una película multicapa que permite además mejorar igualmente la calidad del nuevo cierre, en especial del primer nuevo cierre.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una película multicapa que permite disminuir la fuerza de primera apertura, aumentando a la vez la fuerza de la segunda apertura.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una película multicapa que permite realizar los objetivos precedentes a la temperatura usual de conservación de un embalaje en un frigorífico.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una película multicapa susceptible de ser fabricada mediante co-extrusión a partir de materias primas envasadas en forma de gránulos, en especial mediante co-extrusión por soplado de tubo para su utilización posterior en un embalaje recerrable.

Se ha encontrado ahora que estos objetivos se pueden obtener, en su totalidad o en parte, por medio de la película multicapa según la invención que se describe a continuación.

La presente invención tiene en consecuencia por objeto, en primer lugar, una película multicapa que comprende dos capas delgadas de material termoplástico unidas entre ellas por una capa continua, caracterizada porque dicha capa tiene un espesor comprendido entre 7 y 300 µm y está constituida por una composición autoadhesiva termofusible que tiene un índice de fluidez (o MFI, por sus siglas en inglés) que va de 0,01 a 100 g/10 minutos, que comprende:

- de 40 a 70 % de una mezcla de copolímeros de bloque estirénicos, la cual tiene un contenido de unidades de repetición estirénicas total que va de 10 a 16 % y que está formada por:
  - -de 55 a 90 % de uno o varios copolímeros dibloque de tipo estireno isopreno (SI) y
  - -de 10 a 45 % de uno o varios copolímeros tribloque lineales estireno isopreno estireno (SIS) y
- de 30 a 60 % de una o varias resinas pegajosas que tienen una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 5 y 140 °C.

En ausencia de indicación contraria, los porcentajes indicados previamente, así como los utilizados de forma general en el presente texto para expresar cantidades, corresponden a porcentajes peso / peso. Se precisa, asimismo, que los porcentajes indicados previamente para la mezcla de copolímeros de bloques y la resina pegajosa, así como los porcentajes indicados para los componentes opcionales (precisados más adelante en el presente texto) comprendidos en la composición autoadhesiva definida precedentemente, son porcentajes relativos al peso total de dicha composición.

El índice de fluidez (MFI) se mide a 190 °C y con un peso total de 2,16 kg, según la condición d) de la norma ISO 1133. El MFI es la masa de composición (colocada previamente en un cilindro vertical) que fluye en 10 minutos a través de un tubo de diámetro fijado, bajo el efecto de una presión ejercida por un pistón cargado que tiene el peso total de 2,16 kg. En ausencia de mención en contrario, los valores indicados de MFI en el texto presente se han medido en esas mismas condiciones.

Se prefieren, más en particular, las composiciones autoadhesivas termofusibles que tienen un MFI que va de 2 a 70 q / 10 minutos.

Los copolímeros de tipo SI y SIS utilizables en la composición que constituye la capa de unión de la película según la invención tienen una masa molar promedio en peso M<sub>w</sub> comprendida entre 60 kDa y 400 kDa. En ausencia de indicación en contrario, las masas molares promedio en peso M<sub>w</sub> que se dan en el presente texto se expresan en

Dalton (Da) y se determinan mediante cromatografía de permeación en gel, siendo calibrada la columna con patrones de poliestireno.

Según una variante preferida de la película multicapa según la invención, el contenido en dibloques SI de la mezcla de copolímeros de bloques estirénicos puede variar de 55 a 80 %. Según otra variante preferida, dicho contenido puede variar de 60 a 80 %, e incluso, más preferentemente, de 70 a 80 %.

5

10

15

25

30

35

40

Según todavía otra variante preferida, el contenido de unidades de repetición estirénicas global de la mezcla de copolímeros de bloque estirénicos puede variar de 13 a 16 %.

Los copolímeros de tipo SIS y SI que se pueden emplear para la preparación de la composición autoadhesiva termofusible están disponibles comercialmente. Dichos copolímeros están ellos mismos disponibles en forma de mezclas tribloque / dibloque. Ejemplos de tales mezclas son los productos Kraton® D1113BT de la empresa Kraton y Quintac® 3520 de la empresa Zeon Chemicals.

El Kraton® D1113BT es una mezcla cuyo contenido total de unidades de repetición estirénicas es del 16 % y que está constituido por 45 % de copolímero tribloque SIS lineal de M<sub>w</sub> de aproximadamente 250 kDa y por 55 % de copolímero dibloque SI de M<sub>w</sub> de aproximadamente 100 kDa. El Quintac® 3520 es una mezcla que está constituida, respectivamente, por 22 % y 78 % de tribloques SIS (M<sub>w</sub> de aproximadamente 300 kDa) y de dibloques SI (M<sub>w</sub> de aproximadamente 130 kDa) y cuyo contenido total de unidades de repetición estirénicas es de 15 %.

Según otra variante preferida, el contenido de la composición de mezcla de copolímeros de bloque estirénicos es inferior o igual a 60 %. Se obtiene entonces, de forma ventajosa, un nuevo cierre mejor, que se traduce en una fuerza de segunda apertura más alta.

20 La resina o resinas pegajosas utilizables en la composición tienen masas molares medias en peso M<sub>w</sub> comprendidas generalmente entre 300 y 5000 Da y se escogen en especial entre:

- (i) las colofonias de origen natural o modificadas, tales como por ejemplo la colofonia extraída de la resina de pino, la colofonia de madera extraída de las raíces del árbol y sus derivados hidrogenados, deshidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados con monoalcoholes o polialcoholes como el 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, procedentes de cortes petrolíferos;
- (iii) resinas terpénicas que resultan generalmente de la polimerización de hidrocarburos terpénicos como por ejemplo el monoterpeno (o pineno) en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, eventualmente modificadas por acción de fenoles;
- (iv) copolímeros a base de terpenos naturales, por ejemplo el estireno / terpeno, el alfa-metilestireno / terpeno y el viniltolueno / terpeno.

La temperatura (o punto) de reblandecimiento de las resinas pegajosas utilizables en la composición según la invención puede variar de 5 a 140 °C. La temperatura de reblandecimiento se determina según el ensayo normalizado ASTM E 28 cuyo principio es el siguiente. Se llena un anillo de latón de diámetro de aproximadamente 2 cm de la resina a ensayar, en estado fundido. Tras enfriamiento a temperatura ambiente, el anillo y la resina sólida se colocan horizontalmente en un baño de glicerina termostatizado cuya temperatura puede variar 5 °C por minuto. Sobre el disco de resina sólida se centra una bola de acero de aproximadamente 9,5 mm de diámetro. La temperatura de reblandecimiento es aquella a la cual –durante la fase de subida de la temperatura del baño a razón de 5 °C por minuto- el disco de resina fluye una altura de 25,4 mm bajo el peso de la bola.

Según una variante preferida, se utilizan resinas pegajosas alifáticas, e incluso, más preferentemente, resinas alifáticas que pertenecen a las categorías (ii) o (iii) para las cuales se pueden citar como ejemplos de resinas disponibles de forma comercial:

- (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 posee una temperatura de reblandecimiento de 94 °C y un Mw de aproximadamente 1800 Da; Escorez® 5400, también de la empresa Exxon Chemicals, que es una resina obtenida por polimerización y luego hidrogenación de una mezcla de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen aproximadamente 9 o 10 átomos de carbono y que posee una temperatura de reblandecimiento de 100 °C y un Mw de aproximadamente 570 Da;
- 50 (iii) Dercolyte® S115 disponible en la empresa "Derivés Résiniques et Terpéniques" o DRT, que es una resina terpénica que tiene una temperatura de reblandecimiento de 115 °C y un M<sub>w</sub> de aproximadamente 2300 Da.

La composición adhesiva empleada en la película multicapa según la invención comprende preferentemente de 50 a 70 % de mezcla de copolímeros dibloque SI y tribloques SIS y de 30 % a 50 % de la resina o resinas pegajosas.

La composición adhesiva puede comprender, asimismo, de 0,1 a 2 % de uno o varios estabilizantes (o antioxidantes). Estos compuestos se introducen para proteger la composición de una degradación resultante de una reacción con el oxígeno que se puede formar por acción del calor, de la luz o de catalizadores residuales sobre ciertas materias primas tales como las resinas pegajosas. Estos compuestos pueden incluir antioxidantes primarios que capturan los radicales libres y que generalmente son fenoles sustituidos como el producto Irganox® 1010 de CIBA. Los antioxidantes primarios se pueden usar solos o combinados con otros antioxidantes tales como fosfitos como Irgafos® 168, también de CIBA, o incluso con estabilizantes UV como aminas.

La composición adhesiva puede también comprender un plastificante, pero en una cantidad que no sobrepase 5 %. Como plastificante se puede utilizar un aceite parafínico y nafténico (como el producto Primol® 352 de la empresa ESSO) que eventualmente comprende compuestos aromáticos (como el Nyflex 222B).

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

Según una variante de la invención, el espesor de la capa adhesiva de unión está comprendido entre 10 y 300 μm, preferiblemente entre 10 y 50 μm e incluso más preferiblemente entre 10 y 30 μm.

Dicha capa adhesiva permite la unión entre una capa delgada complejable y una capa delgada sellable y divisible o recortable.

La capa complejable se puede complejar (o contra-pegar) con otras capas, para la realización del embalaje, por ejemplo con una capa rígida para la realización del recipiente.

La capa sellable y recortable permite asegurar, a nivel del contorno a lo largo del cual el recipiente está unido mediante soldadura al elemento de cierre, la primera apertura del embalaje, mediante una zona fragilizaba recortable. Tras la apertura, la zona fragilizada deja aparecer:

- la capa adhesiva madre sobre la banda del elemento de cierre y/o sobre la banda del recipiente, que estaban en contacto en el embalaje cerrado y/o
- dos capas adhesivas hijas que resultan de la rotura de la capa adhesiva madre y que están localizadas sobre la banda del elemento de cierre y/o sobre la banda del recipiente.
- El material utilizable para constituir las dos capas delgadas unidas entre sí por la capa adhesiva de unión es generalmente un polímero termoplástico (idéntico o diferente para las dos capas), tal como:
  - polietileno (PE);
  - polipropileno (PP);
  - un copolímero a base de etileno y de propileno;
- 30 poliamida (PA);

5

10

20

45

- poli(tereftalato de etileno) (PET), o incluso
- 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 acrilato de alguilo, tal como acrilato de metilo (EMA) o de butilo (EBA);
- poliestireno (PS);
  - policloruro de vinilo (PVC);
  - polifluoruro de vinilideno (PVDF);
  - un polímero de ácido láctico (PLA) o
  - un polihidroxialcanoato (PHA).
- Según una variante de realización, la película multicapa según la invención es una película tricapa constituida por la capa adhesiva y las dos capas adyacentes.

Según una variante de realización, la película multicapa según la invención comprende, además de las dos capas delgadas adyacentes a la capa adhesiva, otras capas delgadas necesarias para la realización del embalaje, como por ejemplo:

- una capa rígida necesaria para la resistencia mecánica del recipiente;
  - una capa que se puede imprimir, o incluso

- una capa con efecto de 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 se pueden escoger entre los polímeros citados precedentemente para las dos capas delgadas adyacentes.

5 El espesor de las dos capas delgadas adyacentes a la capa adhesiva y a las otras capas empleadas en la película multicapa según la invención puede variar en un amplio margen que va de 5 a 150 µm.

La película multicapa según la invención se puede fabricar por depósito de una cantidad apropiada de composición según la invención sobre una de las dos capas delgadas de material, luego aplicación de la segunda capa delgada y prensado en caliente. También se puede fabricar por co-extrusión.

La presente invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de la película multicapa tal como se ha definido precedentemente, caracterizado porque comprende la co-extrusión de la composición autoadhesiva termofusible con los materiales de las dos capas delgadas adyacentes.

Preferiblemente, la composición autoadhesiva termofusible así como los materiales constitutivos de las dos capas delgadas son alimentados en el dispositivo de co-extrusión en forma de granulados de tamaño comprendido entre 1 y 10 mm, preferiblemente entre 2 y 5 mm. La composición autoadhesiva empleada en la película multicapa según la invención permite, de forma particularmente ventajosa, asegurar a la vez las propiedades requeridas por dicha película y la posibilidad de una presentación de dicha composición en forma de los granulados antes citados. Las otras capas eventualmente comprendidas en la película multicapa se pueden obtener ya sea mediante la incorporación en el dispositivo de co-extrusión de los materiales constitutivos correspondientes en forma de granulados del mismo tamaño o ya sea mediante un procedimiento de complejado de la película directamente obtenida de la co-extrusión.

La composición adhesiva se puede preparar, en esta forma de granulados, mediante simple mezcla de los ingredientes en caliente, entre 150 y 200 °C, preferiblemente a aproximadamente 160 °C, por medio de una extrusora de dos husillos provista de un útil de corte del producto extruido a la salida del cilindro.

25 Se prefiere en particular el procedimiento de co-extrusión por soplado de tubo, en especial para la fabricación de una película multicapa en la cual el espesor de la capa adhesiva está comprendido entre 7 y 50 μm, preferentemente entre 10 y 50 μm, e incluso, más preferentemente, entre 10 y 30 μm.

La presente invención se refiere también a la utilización de la película multicapa tal como se ha descrito precedentemente para la fabricación de bandejas recerrables, preferiblemente para la fabricación de la película de cierre.

Los ejemplos siguientes se dan a título puramente ilustrativo de la invención y no deberían interpretarse en ningún caso como limitadores del alcance de la misma.

#### Ejemplo 1:

15

20

30

40

45

50

La composición adhesiva indicada en la tabla siguiente, a la cual se añade 0,5 % de Irganox® 1010, se prepara en forma de un líquido viscoso a 160 °C, mediante simple mezcla de los ingredientes a esta temperatura, por medio de una extrusora de dos husillos.

El MFI de la misma se indica en la tabla.

Medida de la fuerza de primera apertura por pelado a 5 °C:

Se prepara de la forma siguiente una película multicapa que incluye una capa adhesiva constituida por dicha composición.

Se colocan aproximadamente 8 g de la composición adhesiva sobre una lámina cuadrada de PET de 15 cm de lado y 50 µm de espesor. Se aplica entonces una segunda lámina de PET idéntica a la primera y se ejerce sobre el conjunto, a una temperatura de 120 °C, una presión de 100 kg/cm² durante 2 minutos, por medio de una prensa hidráulica. El espesor de la capa adhesiva en la película multicapa, controlado mediante un calibre, es de aproximadamente 250 µm.

Se recorta en la película multicapa así obtenida una probeta rectangular de 1 cm por 10 cm sobre la cual se procede al ensayo de pelado a 180 °C. Para ello, se despegan a partir de uno de los dos extremos de esta probeta y sobre aproximadamente 2 cm, las dos capas de la película de PET comprendidas en esta banda y los dos extremos libres obtenidos se fijan sobre dos dispositivos de sujeción (denominados mordazas) unidos, respectivamente a una parte fija y a una parte móvil de un aparato de tracción, que se sitúan sobre un eje vertical.

Mientras que un mecanismo de tracción proporciona a la parte móvil una velocidad uniforme de 100 mm/minuto, lo que lleva al despegado de las dos capas de PET cuyas extremidades despegadas se desplazan progresivamente

según un eje vertical formando un ángulo de 180°, un detector de fuerza unido a dicha parte móvil mide la fuerza soportada por la probeta así mantenida. El conjunto constituido por la probeta, la mordaza fija y la mordaza móvil a las cuales está fijada, se coloca en un recinto termostático mantenido a una temperatura de 5 °C, de forma que el despegado se efectúa después de estabilización a esta temperatura.

5 El resultado se expresa en N/cm.

#### Medida de la fuerza de segunda apertura por pelado a 5 °C:

Las dos capas de PET de la probeta precedente, después de haber sido despegadas, se vuelven a colocar una frente a la otra y se ponen en contacto manualmente. Se someten a continuación 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.

A continuación, se repite el ensayo de pelado precedente sobre la multicapa así obtenida, tras 15 minutos de estabilización a 5 °C.

El resultado se expresa en N/cm.

#### Ejemplos 2-5:

10

15 Se repite el ejemplo 1 utilizando, para los ingredientes de las composiciones, los contenidos indicados en la tabla.

También se indican en la tabla los valores de las fuerzas de primera y segunda apertura obtenidos.

Ejemplo A (de comparación):

Se repite el ejemplo 1 utilizando una mezcla de Kraton® D1111 y de Kraton® D1113BT en las proporciones indicadas, de forma que se obtenga la composición ejemplificada en el documento de la solicitud WO 02/064694.

Se observa que la fuerza de primera apertura de los ejemplos 1 a 5 se reduce respecto de la del ejemplo A, lo que indica una apertura más fácil del embalaje recerrable. Los ejemplos 2 a 4 presentan, además, un aumento significativo de la fuerza de segunda apertura respecto de la del ejemplo A, lo cual traduce una mejora de la calidad del nuevo cierre del embalaje una vez abierto.

Tabla

Ingrediente	Contenido en %					
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo A
Quintac® 3520	65	60	60	55		
Kraton® D1111	-	-	-	-		18
Kraton® D1113BT	-	-	-	-	60	47
Escorez® 1310LC	17,5	20	25	22,5	25	17,5
Dercolyte® S115	17,5	20	15	22,5	15	17,5

25

MFI	20	23	27	35	57	21
Contenido de la mezcla de copolímeros de bloques estirénicos en unidades de repetición estirénicas	15	15	15	15	16	18
Contenido de la mezcla de copolímeros de bloques estirénicos en dibloques	78	78	78	78	56	45

Fuerza de primera apertura a 5 °C ( N/cm)	25	30	33	35	36	43
Fuerza de segunda apertura a 5 °C ( N/cm)	18	22	24	24	20	21

#### **REIVINDICACIONES**

1. Película multicapa que comprende dos capas delgadas de material termoplástico unidas entre sí por una capa continua, caracterizada porque dicha capa tiene un espesor comprendido entre 7 y 300 µm y está constituida por una composición autoadhesiva termofusible que tiene un índice de fluidez (MFI, por sus siglas en inglés) que va de 0,01 a 100 g/10 minutos que comprende, respecto del peso total de dicha composición:

5

10

25

30

- de 40 a 70 % de una mezcla de copolímeros de bloque estirénicos, la cual tiene un contenido de unidades de repetición estrirénicas total que va de 10 a 16 % y que está formada por:
  - de 55 a 90 % de uno o varios copolímeros dibloque de tipo estireno isopreno (SI) y
  - de 10 a 45 % de uno o varios copolímeros tribloque lineales estireno isopreno estireno (SIS) y
- de 30 a 60 % de una o varias resinas pegajosas que tienen una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 5 y 140 °C;

siendo medido dicho valor del MFI a 190 °C y para un peso total de 2,16 kg, de acuerdo con la condición d) de la norma ISO 1133.

- 15 2. Película multicapa según la reivindicación 1, caracterizada porque la composición autoadhesiva tiene un valor de MFI que va de 2 a 70 g/10 minutos.
  - 3. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada porque el contenido de dibloques SI de la mezcla de copolímeros de bloque estirénicos varía de 55 a 80 %.
- 4. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el contenido de la composición en mezcla de copolímeros de bloques estirénicos es inferior o igual a 60 %.
  - 5. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la resina pegajosa tiene una masa molar promedio en peso M<sub>w</sub> comprendida entre 300 y 5000 Da y se escoge entre:
  - (i) las colofonias de origen natural o modificadas, tales como por ejemplo la colofonia extraída de la resina de pino, la colofonia de madera extraída de las raíces del árbol y sus derivados hidrogenados, deshidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados con monoalcoholes o polialcoholes como el 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, procedentes de cortes petrolíferos;
  - (iii) resinas terpénicas que resultan generalmente de la polimerización de hidrocarburos terpénicos como por ejemplo el monoterpeno (o pineno) en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, eventualmente modificados por acción de fenoles;
    - (iv) copolímeros a base de terpenos naturales, por ejemplo el estireno / terpeno, el alfa-metilestireno / terpeno y el viniltolueno / terpeno.
- 6. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la resina pegajosa es 35 alifática.
  - 7. Película multicapa según la reivindicación 6, caracterizada porque la resina pertenece a las categorías (ii) o (iii).
  - 8. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la composición autoadhesiva comprende un plastificante, en una cantidad que no sobrepasa el 5 %.
- 40 9. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el espesor de la capa adhesiva de unión está comprendido entre 10 y 300 μm.
  - 10. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el espesor de la capa adhesiva de unión está comprendido entre 10 y 50 µm.
  - 11. Película tricapa tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 10.
- 45 12. Procedimiento de fabricación de la película multicapa tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque comprende la co-extrusión de la composición autoadhesiva termofusible con los materiales de las dos capas delgadas adyacentes.

- 13. Procedimiento de fabricación de la película multicapa según la reivindicación 12, caracterizado porque la composición autoadhesiva termofusible, así como los materiales constitutivos de las dos capas delgadas, son alimentados al dispositivo de co-extrusión en forma de granulados de tamaño comprendido entre 1 y 10 mm.
- 14. Procedimiento de fabricación de la película multicapa según una de las reivindicaciones 12 o 13, caracterizado porque la co-extrusión se realiza por soplado de tubo.

5

15. Utilización de la película multicapa tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 11 para la fabricación de bandejas recerrables.