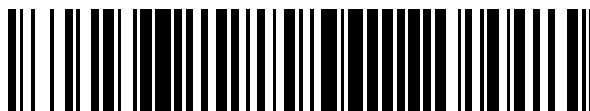


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 827**

51 Int. Cl.:

**B32B 7/12** (2006.01)  
**B32B 25/14** (2006.01)  
**B32B 27/08** (2006.01)  
**B32B 27/30** (2006.01)  
**B32B 27/36** (2006.01)  
**B65D 43/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2016 PCT/FR2016/051796**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2017 WO17013330**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2016 E 16747837 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 3325268**

54 Título: **Película multicapa para envase de PET resellable**

30 Prioridad:  
**17.07.2015 FR 1556805**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.07.2019**

73 Titular/es:  
**BOSTIK SA (100.0%)  
253 avenue du Président Wilson  
93210 La Plaine Saint Denis, FR**

72 Inventor/es:  
**ROBERT, CHRISTOPHE;  
BRESTAZ, MARC;  
SALLET, LUDOVIC y  
PEYRAS-CARRATTE, JÉRÉMIE**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 720 827 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 de PET resellable

5 La presente invención tiene por objeto una película multicapa que comprende una capa consistente en una composición autoadhesiva termofusible extruible y un procedimiento de fabricación de dicha película que comprende una coextrusión por soplado de película tubular. También se refiere a envases resellables cuyo receptáculo consiste en poli(tereftalato de etileno), también conocido con la denominación de tereftalato de polietileno (PET), y cuya tapa consiste en dicha película multicapa.

10 Ya se conocen, en particular por las solicitudes WO 2012/045950 y EP 1 685 954 A1, películas multicapa utilizadas en el campo de los envases resellables. Estos envases se utilizan en la industria agroalimentaria para envasar productos perecederos, en particular productos frescos.

15 Estos envases comprenden en general un depósito (o receptáculo) y una tapa que forma una cubierta, que están fijados entre sí herméticamente por termosoldadura. Después de una primera apertura de la tapa y del consumo de una parte del producto alimenticio contenido en el receptáculo, el usuario puede volver a colocar la tapa sobre el receptáculo para resellar el envase de forma sustancialmente hermética, y por lo tanto asegurar, en su caso después de meterlo en el refrigerador, la conservación de la parte restante del producto. También es posible una sucesión de reaperturas y resellados.

20 El receptáculo de estos envases generalmente comprende una lámina de PET, con un espesor mínimo de 100 µm, generalmente comprendido entre 200 y 1.000 µm. Esta lámina está termoformada de modo que presenta un fondo plano sobre el que descansa el producto alimenticio y un contorno en forma de banda plana. Este contorno, generalmente paralelo al fondo, está unido por termosoldadura a la tapa, flexible y plana, que consiste en una película multicapa (también designada como compleja o compuesta) generalmente con un espesor entre 40 y 150 µm, y que a menudo se designa con la denominación de película de tapa.

25 Cuando el consumidor abre el envase, la película de la tapa se separa manualmente del receptáculo al nivel de la banda plana de su contorno. Esta operación deja expuesta una capa adhesiva en dicha banda plana, tanto en la banda de la tapa como en la banda del receptáculo que anteriormente estaban unidas. Estas 2 capas adhesivas (continuas o discontinuas) llamadas "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 adyacentes a la misma. Por lo tanto, la capa adhesiva inicial es una de las capas de dicha película compleja multicapa que es en sí misma un elemento incluido en la lámina compuesta que constituye la película de tapa.

30 Las 2 capas adhesivas hijas que están presentes, después de abrir el envase, en las bandas situadas en el contorno respectivo del receptáculo y de la tapa se pueden poner una frente a la otra. Por lo tanto, el consumidor solo tiene que colocar de nuevo la tapa sobre el receptáculo, conforme a su posición en el envase antes de abrirlo, para poner de nuevo en contacto las 2 bandas de capas adhesivas hijas. Una simple presión manual le permite entonces lograr el resellado del envase.

35 Por lo tanto, la sustancia adhesiva que constituye las capas adhesivas madre e hijas es necesariamente una composición adhesiva sensible a la presión (también denominada composición autoadhesiva o incluso PSA, del inglés "Pressure Sensitive Adhesive").

En la mayoría de los envases resellables disponibles en el mercado, la película de tapa es una película multicapa que comprende:

- 40
- una capa A consistente en una composición autoadhesiva termofusible extruible,
  - una capa delgada complejable B, y
  - una capa delgada termosellable y divisible C,

asegurando la capa A la unión entre B y C.

Una película de este tipo ofrece las propiedades de apertura y resellado deseadas para el envase.

45 La capa complejable B se puede complejar (o contraencolar) con otras capas para la realización de la película multicapa, por ejemplo con una capa rígida para mejorar la resistencia mecánica de dicha película.

Con frecuencia, la capa termosellable (término sinónimo de termosoldable) y divisible C consiste en una poliolefina, más particularmente en PoliEtileno (PE) debido a su capacidad de termosellado a baja temperatura. Permite asegurar:

- 50
- durante el envasado del producto alimenticio, el cierre del envase por termosoldadura de la película de tapa sobre el receptáculo, al nivel de la banda plana del contorno, y después

- la primera apertura del envase realizada manualmente por el consumidor, y lograda por medio de la ruptura de la zona divisible situada en la superficie de C.

5 Por lo tanto, el desarrollo de esta primera apertura comienza por la ruptura de dicha zona divisible y sigue por la propagación de la ruptura a lo largo de la capa adhesiva A hasta la separación completa de la tapa del receptáculo. Esta propagación funciona por ruptura de la capa adhesiva A en su masa (denominada ruptura cohesiva) y/o por la ruptura de la interfaz de dicha capa A con una y/o la otra de las 2 capas adyacentes B o C (denominada ruptura adhesiva).

10 La termosoldadura de la película de tapa sobre el receptáculo se realiza por medio de barras (o mordazas) a través de la puesta en contacto en caliente y bajo presión de las zonas que han de ser ensambladas, lo que resulta en un ensamblaje sólido por interpenetración de los materiales constitutivos de la capa C de la película y de la capa superficial del contorno del receptáculo. Una operación de este tipo requiere una proximidad relativa de las temperaturas de fusión (o de reblandecimiento) de los materiales que han de ser termosoldados y una cierta similitud de su naturaleza química.

15 Es por ello que es muy difícil termosoldar industrialmente una película de tapa multicapa cuya capa soldable y divisible C consiste en una poliolefina (en particular PoliEtileno o PE, cuya temperatura de fusión  $T_F$  puede variar entre 90 y 110 °C dependiendo de las categorías), en un receptáculo consistente en PET. De hecho, la temperatura de reblandecimiento de un PET amorfo puede variar de 140 a 180 °C y la  $T_F$  de un PET semicristalino puede variar de 220 a 260 °C.

20 Para superar esta dificultad, el receptáculo de los envases comercialmente disponibles se termoforma a partir de una lámina multicapa (también denominada compleja o compuesta) que comprende, además de la capa de PET, una capa de PE, fabricándose dicha lámina por coextrusión en caliente a una temperatura de aproximadamente 250 °C. El termoformado se realiza de tal modo que la capa de PE está situada en la superficie de la banda horizontal del contorno, en el lado opuesto al fondo plano del receptáculo. La termosoldadura de la capa C de PE se lleva a cabo convenientemente en condiciones industriales. Sin embargo, las industrias que fabrican dichas láminas complejas de PET/PE y las conforman por calentamiento se enfrentan al problema del reciclaje de los productos no conformes resultantes de su fabricación, precisamente debido a la presencia de los 2 materiales PET y PE no separables.

25 Para superar la dificultad de la termosoldadura de una capa soldable y divisible C a base de poliolefina sobre un receptáculo de PET, la solicitud US2013/0029553 da a conocer de forma general (véase § [0018]) una estructura multicapa para envase resellable, que comprende:

- 30 - una capa termosellable,
- una capa de autoadhesivo (también denominada PSA por Pressure Sensitive Adhesive),
- una capa de unión, y
- una capa estructural;

35 en la que la capa termosellable (véase § [0019]) comprende un PET amorfo (o APET) que tiene una temperatura de fusión superior a 200 °C, designando dicho término APET en esta referencia (véase § [0052]) un homopolímero o copolímero de poliéster semiaromático.

40 Sin embargo, el procedimiento de preparación de una estructura multicapa de este tipo por coextrusión es, según esta técnica anterior, un verdadero desafío (véanse [0013] y [0056]). En efecto, la temperatura mínima de procesamiento por fusión de dicho APET es superior a 250 °C, mientras que el PSA, que constituye la capa adyacente a la capa de APET termosellable, presenta un riesgo de degradación durante su procesamiento a esta temperatura.

45 La presente invención tiene por objetivo evitar dicho riesgo proponiendo una película multicapa utilizable para un envase de fácil apertura y resellado, cuya capa termosoldable y divisible C se pueda termosoldar sobre un receptáculo consistente en PET, pudiendo fabricarse dicha película además mediante un procedimiento de coextrusión por soplado de película tubular empleando, en particular en la cabeza de extrusión, una temperatura más baja y, más particularmente, una temperatura inferior a 250 °C, preferiblemente inferior a 220 °C, y aún más preferiblemente inferior a 200 °C.

50 La ejecución del procedimiento de coextrusión a una temperatura más baja también es ventajosa en términos de ahorro de energía y productividad del procedimiento, como por ejemplo menos tiempo para la puesta en marcha de la línea de producción.

Por lo tanto, otro objetivo de la presente invención consiste en proponer una película multicapa utilizable como tapa de un envase resellable, cuya capa termosoldable y divisible permita la termosoldadura de dicha tapa sobre un receptáculo consistente en un 100% en PET.

Por lo tanto, otro objetivo de la presente invención consiste en proponer una película multicapa que, una vez termosoldada sobre PET, presente:

- una fuerza de primera apertura que esté adaptada para una apertura fácil del envase por parte del consumidor, y
- 5 - una fuerza de segunda apertura que asegure, después del primer resellado del envase por parte del consumidor, un resellado sustancialmente hermético.

Otro objetivo de la presente invención consiste en proponer una película multicapa que se pueda fabricar por coextrusión a partir de materias primas acondicionadas en forma de gránulos, en particular mediante coextrusión por soplado de película tubular, con vistas a la fabricación de un envase resellable.

10 Ahora se ha comprobado que estos objetivos se pueden lograr, en su totalidad o en parte, por medio de la película multicapa según la invención que se describe a continuación.

Por lo tanto, la presente invención tiene por objeto en primer lugar una película multicapa que comprende:

- una capa adhesiva A que tiene un espesor de 7 a 50  $\mu\text{m}$  y que consiste en una composición autoadhesiva termofusible extruible a que tiene un índice de flujo de fusión (o MFI), medido a una temperatura de 190 °C y con un peso total de 2,16 kg, de 0,01 a 200 g/10 minutos, y que comprende, sobre la base del peso total de dicha composición a:
  - de un 40 a un 70% en peso de una composición a1 de copolímeros de bloques estirénicos que comprenden al menos un bloque elastomérico, consistiendo dicha composición a1, sobre la base de su peso total, en:
    - 20 - de un 30 a un 90% en peso de al menos un copolímero dibloque seleccionado entre el grupo que comprende SI, SBI, SIB, SB, SEB, SEP, y
    - de un 10 a un 70% en peso de al menos un copolímero tribloque seleccionado entre el grupo que comprende SIS, SIBS, SBS, SEBS y SEPS;
  - 25 oscilando el contenido total de unidades estirénicas de dicha composición a1 entre un 10 y un 40% en peso sobre la base del peso total de a1; y
  - de un 30 a un 60% en peso de una o más resinas adherentes a2 que tienen una temperatura de reblandecimiento entre 5 y 140 °C;
- una capa delgada complejable B consistente en un material termoplástico b; y
- una capa termosellable y divisible C;
- 30 estando las capas B y C unidas entre sí por la capa A; y

estando caracterizada dicha película por que la capa C consiste en una composición c que comprende, sobre la base del peso total de c, un contenido en peso de al menos un 95% de al menos un copoliéster lineal C1 obtenido por policondensación de una composición m de monómeros que comprende:

- al menos un diol (i),
- 35 - al menos un compuesto (ii) seleccionado entre ácido tereftálico o uno de los derivados de diéster del mismo, en caso dado sustituido por un radical alquilo, y
- al menos un compuesto (iii) seleccionado entre un ácido dicarboxílico aromático o alifático o uno de los derivados de diéster o de anhídrido del mismo;

40 siendo las cantidades de los monómeros (i), (ii) y (iii) utilizadas en la policondensación tales que la temperatura de reblandecimiento de C1 es inferior a 190 °C.

45 Sorprendentemente en comparación con las enseñanzas del documento US2013/0029553, se comprobó que determinados copoliésteres lineales, cuya temperatura de reblandecimiento es inferior a 190 °C, podían ser procesados por coextrusión con los materiales que constituyen las capas adyacentes de la película multicapa según la invención, a temperaturas muy inferiores a 250 °C, y más particularmente a temperaturas inferiores a 220 °C, preferiblemente inferiores a 200 °C, y aún más preferiblemente inferiores a 180 °C. Como resultado de ello es posible preparar dicha película mediante un procedimiento industrial de coextrusión, sin riesgo de degradación o alteración de la capa autoadhesiva A adyacente. Además, dicha película presenta, después de su incorporación en un envase resellable cuyo receptáculo está hecho de PET, una fácil apertura por parte del consumidor, en su caso seguida de un resellado sustancialmente hermético.

Descripción de la composición c de la capa C:

La capa termosellable y divisible C consiste en una composición c que comprende, sobre la base del peso total de c, un contenido en peso de al menos un 95% de al menos un copoliéster lineal C1 cuya temperatura de reblandecimiento es inferior a 190 °C.

- 5 La temperatura (o punto) de reblandecimiento también se designa en el campo de los adhesivos por los términos "temperatura de bola/anillo" o incluso por la expresión en inglés "softening point Ring and Ball", a menudo abreviada como R & B.

Esta temperatura se determina de acuerdo con prueba normalizada ASTM E 28, cuyo principio es el siguiente: Un anillo de latón de aproximadamente 2 cm de diámetro se llena con el copoliéster (o resina) que ha de ser probado, en estado fundido. Después de enfriarlos a temperatura ambiente, el anillo y la resina sólida se colocan horizontalmente en un baño de glicerina regulado por termostato, 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 aumento de la temperatura del baño a razón de 5 °C por minuto, la temperatura a la que el disco de copoliéster sólido, después de su paso al estado de líquido viscoso (correspondiente a su fusión, en el caso de un copoliéster semicristalino), fluye una altura de 25,4 mm bajo del peso de la bola.

Por lo tanto, en el caso de un copoliéster semicristalino, la temperatura de reblandecimiento así obtenida es mayor que la temperatura de fusión, medida a través de las técnicas usuales de calorimetría diferencial de barrido (a menudo denominadas mediante la sigla en inglés DSC por Differential Scanning Calorimetry).

- 20 Preferiblemente, la temperatura de reblandecimiento del copoliéster lineal C1 es inferior a 180 °C, y más preferiblemente inferior a 175 °C.

La temperatura de reblandecimiento del copoliéster lineal C1 es en general superior a 95 °C, y en la mayoría de los casos superior a 110 °C.

- 25 El copoliéster lineal C1 es un copolímero estadístico obtenido por policondensación de una composición m de monómeros que comprende:

- al menos un diol (i),
- al menos un compuesto (ii) seleccionado entre ácido tereftálico o uno de los derivados de diéster del mismo, en caso dado sustituido por un radical alquilo, y
- al menos un compuesto (iii) seleccionado entre un ácido dicarboxílico aromático o alifático o uno de los derivados de diéster o de anhídrido del mismo.

El diol (i) se puede seleccionar entre etilenglicol, dietilenglicol, trimetilenglicol, hexametilenglicol, propilenglicol (o propano-1,2-diol), propano-1,3-diol, butanodiol (-1,4, -1,3 o -1,2), neopentilglicol, 2-metil-1,3-propano diol, hexano diol, trimetilolpropano o ciclohexanodimetanol.

- 35 El compuesto (ii) se selecciona entre ácido tereftálico o uno de los derivados de diéster del mismo, tal como tereftalato de dimetilo.

El compuesto (iii) se puede seleccionar, por ejemplo, entre ácido isoftálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido 1,10-decanodicarboxílico, ácido succínico, anhídrido ftálico, anhídrido maleico.

- 40 Algunos copoliésteres lineales C1 que, debido a su temperatura de reblandecimiento, son ventajosamente adecuados para la película multicapa según la invención se obtienen por policondensación de una composición m consistente, sobre la base de contenidos expresados en % molar por 100 moles de monómeros, en:

- aproximadamente un 50% de diol (i),
- de un 10 a un 38%, preferiblemente de un 10 a un 34%, de compuesto (ii), y
- de un 12 a un 40%, preferiblemente de un 16 a un 40%, de compuesto (iii).

- 45 Si se utiliza etilenglicol como diol (i) se obtienen composiciones m particularmente ventajosas.

Los copoliésteres lineales C1 obtenidos de este modo tienen un peso molecular medio ponderado Mw dentro de un intervalo de 20 a 100 kDa. Si no se indica lo contrario, los pesos moleculares medios ponderados Mw indicados en el presente texto están expresados en daltons (Da) y están determinados mediante Cromatografía de Filtración por Gel o Cromatografía de Exclusión Estérica, estando calibrada la columna con patrones de poliestireno.

Los copoliésteres lineales C1 pueden tener una estructura amorfa o semicristalina en función del contenido de monómeros de la composición m. Cuando tienen una estructura semicristalina, la temperatura de fusión de los copoliésteres lineales C1 es generalmente inferior a 195 °C.

5 El copoliéster lineal C1 incluido en la composición c que constituye la capa termosellable y divisible C se obtiene mediante policondensación de la composición m que comprende los monómeros anteriormente mencionados.

10 Cuando algunos de los monómeros (ii) y en caso dado (iii) son derivados de diéster, tales como, por ejemplo, derivados de diéster metílico, dichos monómeros se mezclan en una primera etapa con uno o más monómeros de diol (i), siendo calentada dicha mezcla a una temperatura que puede llegar a 190 °C, para llevar a cabo, preferiblemente en presencia de un catalizador a base de titanio o de zinc, una reacción de transesterificación y eliminar el metanol formado. En una segunda etapa, los monómeros (ii) y en caso dado (iii), que son diácidos, se añaden mezclados con uno o más monómeros de diol (i), siendo calentado el medio de reacción a una temperatura que puede llegar a 230 °C, para llevar a cabo la reacción de esterificación y eliminar el agua formada. Finalmente, en una tercera etapa, la presión se reduce a un valor inferior a aproximadamente 5 mbar, y el medio de reacción se calienta a una temperatura más alta, hasta un valor cercano a 250 °C, para aumentar la longitud de las cadenas de los copoliésteres con el fin de alcanzar un Mw incluido dentro del intervalo anteriormente indicado.

15 Además del copoliéster lineal C1, la composición c que constituye la capa termosellable y divisible C de la película multicapa según la invención también comprende hasta un 5%, preferiblemente hasta un 0,5% en peso, de uno o más aditivos tales como agentes antibloqueantes o deslizantes, como por ejemplo erucamida, oleamida, behenamida, estearamida, palmitamida, etileno biestaramida, etileno bis-oleamida, sílice o talco.

20 Descripción de la composición b de la capa B:

La capa delgada complejable B incluida en la película multicapa según la invención consiste en un material termoplástico b que se puede seleccionar ventajosamente entre:

- polietileno (PE),
- polipropileno (PP)
- 25 - un copolímero a base de etileno y propileno,
- poliamida (PA),
- tereftalato de polietileno (PET), o
- un copolímero a base de etileno, como por ejemplo un copolímero de injerto de 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 acrilato de metilo (EMA) o de butilo (EBA),
- 30 - poliestireno (PS),
- cloruro de polivinilo (PVC),
- fluoruro de polivinilideno (PVDF),
- un polímero de ácido láctico (PLA), o
- 35 - un polihidroxialcanoato (PHA).

La capa B se puede complejar (o contraencolar) con otras capas para la realización del envase, por ejemplo con una capa rígida para la realización del receptáculo.

Descripción de la composición a de la capa A:

40 La composición a es una composición autoadhesiva termofusible extruible cuyo índice de flujo de fusión (o MFI) puede variar entre 0,01 y 200 g/10 minutos.

45 El índice de flujo de fusión (o Melt Flow Index MFI) se mide a 190 °C y con un peso total de 2,16 kg, de acuerdo con la condición d) de la norma ISO 1133. El MFI es la masa de composición (previamente dispuesta en un cilindro vertical) que fluye en 10 minutos a través de una boquilla de 2,095 mm de diámetro, bajo el efecto de una presión ejercida por un pistón cargado que tiene un peso total de 2,16 kg. Si no se indica lo contrario, los valores de MFI indicados en el presente texto se han medido en estas mismas condiciones.

Las composiciones autoadhesivas termofusibles a que tienen un MFI que varía entre 2 y 70 g/10 minutos son especialmente preferentes.

La composición a comprende, sobre la base del peso total de dicha composición a:

- de un 40 a un 70% en peso de una composición a1 de copolímeros de bloques estirénicos que comprenden al menos un bloque elastomérico, consistiendo dicha composición a1, sobre la base de su peso total, en:
  - de un 30 a un 90% en peso de al menos un copolímero dibloque seleccionado entre el grupo que comprende SI, SBI, SIB, SB, SEB, SEP, y
- 5 - de un 10 a un 70% en peso de al menos un copolímero tribloque seleccionado entre el grupo que comprende SIS, SIBS, SBS, SEBS y SEPS;
 

oscilando el contenido total de unidades estirénicas de dicha composición a1 entre un 10 y un 40% en peso sobre la base del peso total de a1; y
- 10 - de un 30 a un 60% en peso de una o más resinas adherentes a2 que tienen una temperatura de reblandecimiento entre 5 y 140 °C;

La composición a1, que está incluida en la composición HMPSA a que constituye la capa adhesiva A, comprende uno o más copolímeros de bloques estirénicos que tienen un peso molecular medio ponderado Mw comprendido generalmente entre 50 kDa y 500 kDa.

15 Estos copolímeros de bloques estirénicos consisten en bloques de diferentes monómeros polimerizados que incluyen al menos un bloque de poliestireno, y se preparan mediante técnicas de polimerización por radicales.

Si no se indica lo contrario, los pesos moleculares medios ponderados Mw indicados en este texto están expresados en daltons (Da) y se determinan mediante Cromatografía de Filtración por Gel, estando calibrada la columna con patrones de poliestireno.

20 Los copolímeros tribloque incluyen 2 bloques de poliestireno y un bloque elastomérico. Pueden tener diversas estructuras: lineal, en estrella (también llamada radial), ramificada o en peine. Los copolímeros dibloque incluyen 1 bloque de poliestireno y 1 bloque elastomérico.

Los copolímeros tribloque tienen la fórmula general:



en la que:

- 25 - A representa un bloque no elastomérico estirénico (o poliestireno), y
- B representa un bloque elastomérico que puede consistir en:
  - poliisopreno, el copolímero de bloques tiene entonces la estructura: poliestireno-poliisopreno-poliestireno, y la denominación: SIS;
  - 30 - poliisopreno seguido de un bloque de polibutadieno, el copolímero de bloques tiene entonces la estructura: poliestireno-poliisopreno-polibutadieno-poliestireno, y la denominación: SIBS;
  - polibutadieno, el copolímero de bloque tiene entonces la estructura: poliestireno-polibutadieno-poliestireno, y la denominación: SBS;
  - polibutadieno total o parcialmente hidrogenado, el copolímero de bloques tiene entonces la estructura: poliestireno-poli(etilenbutileno)-poliestireno y la denominación: SEBS;
  - 35 - poliisopreno total o parcialmente hidrogenado, el copolímero de bloques tiene entonces la estructura: poliestireno-poli(etilenpropileno)-poliestireno y la denominación: SEPS.

Los copolímeros dibloque tienen la fórmula general:



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

40 Cuando la composición a1 comprende varios copolímeros estirénicos tribloque, estando seleccionados estos últimos entre el grupo que incluye SIS, SBS, SEPS, SIBS, SEBS, se entiende que dichos tribloques pueden pertenecer a una sola o a varias de estas 5 familias de copolímeros. Lo mismo ocurre, *mutatis mutandis*, en el caso de los copolímeros dibloque.

45 Es preferible utilizar una composición a1 que comprenda un copolímero tribloque y un copolímero dibloque que tengan el mismo bloque elastomérico, en especial porque dichas mezclas están disponibles comercialmente.

Según una variante de realización particularmente preferente, el contenido de copolímero dibloque en la composición a1 puede oscilar entre un 40 y un 90%, preferiblemente entre un 50 y un 90%, aún más preferiblemente entre un 50 y un 60%.

5 De acuerdo con un modo de realización particularmente ventajoso de la composición a que constituye la capa A comprendida en la película multicapa según la invención, la composición a1 consiste en un copolímero tribloque SIS y un copolímero dibloque SI. En este caso, el contenido total de unidades estirénicas de la composición a1) oscila preferiblemente entre un 10 y un 20%.

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

10 Los copolímeros de bloques estirénicos de bloque elastomérico, en particular de tipo SI y SIS, que se pueden utilizar en la composición a) están disponibles comercialmente, a menudo en forma de mezclas de tribloque/dibloque.

Kraton® D1113BT de la compañía Kraton y Quintac® 3520 de la compañía Zeon Chemicals son ejemplos de composiciones a1 consistentes en SIS y SI.

15 Kraton® D1113BT es una composición cuyo contenido total de unidades estirénicas es de un 16% y que consiste en un 45% de copolímero tribloque SIS lineal con un  $M_w$  de aproximadamente 250 kDa y un 55% de copolímero dibloque SI con un  $M_w$  de aproximadamente 100 kDa. Quintac® 3520 es una composición que consiste en un 22% y un 78% de tribloque SIS lineal ( $M_w$  aproximadamente 300 kDa) y de dibloque SI ( $M_w$  aproximadamente 130 kDa), respectivamente, y cuyo contenido total de unidades estirénicas es de un 15%.

La composición HMPSA a que constituye la capa A también comprende una o más resinas adherentes a2 que tienen una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 5 y 140 °C.

20 La o las resinas adherentes a2 utilizables tienen pesos moleculares medios ponderados  $M_w$  generalmente entre 300 y 5.000 Da y se seleccionan en particular entre:

- (i) colofonias de origen natural o modificadas, tales como, por ejemplo, colofonia extraída de goma de pino, colofonia de madera extraída de raíces de árbol y sus derivados hidrogenados, deshidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados mediante monoalcoholes o polioles tales como glicerol;
- 25 - (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 derivados de fracciones de petróleo;
- (iii) resinas terpénicas que generalmente resultan de la polimerización de hidrocarburos terpénicos, como por ejemplo monoterpeno (o pineno) en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, en caso dado modificados por la acción de fenoles;
- 30 - (iv) copolímeros a base de terpenos naturales, por ejemplo estireno/terpeno, alfa-metilestireno/terpeno y viniltolueno/terpeno.

De acuerdo con una variante preferente se usan resinas alifáticas pertenecientes a las categorías (ii) o (iii) para las cuales se pueden mencionar como ejemplos de resinas disponibles comercialmente:

35 (ii) Escorez® 1310 LC, disponible en Exxon Chemicals, que consiste en una resina obtenida por polimerización de una mezcla de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen aproximadamente 5 átomos de carbono, y que presenta una temperatura de reblandecimiento de 94 °C y un  $M_w$  de aproximadamente 1.800 Da; Escorez® 5400, también de la compañía Exxon Chemicals, que consiste en una resina obtenida por polimerización y después hidrogenación de una mezcla de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen aproximadamente 9 o 40 10 átomos de carbono, y que tiene una temperatura de reblandecimiento de 100 °C y un  $M_w$  de aproximadamente de 570 Da;

(iii) Dercolyte® S115, disponible en la compañía "Dérivés Résiniques et Terpéniques" (o DRT), que consiste en una resina de terpeno que tiene una temperatura de reblandecimiento de 115 °C y un  $M_w$  de aproximadamente 2.300 Da.

45 De acuerdo con una variante preferente, la composición HMPSA a que constituye la capa A consiste esencialmente en:

- de un 40 a un 70% de la composición a1 de copolímeros de bloques estirénicos; y
- de un 30 a un 60% de al menos una resina adherente a2 que tiene una temperatura de reblandecimiento entre 5 y 140 °C.

50 De acuerdo con otra variante preferente, la composición HMPSA a que constituye la capa A comprende o consiste esencialmente en:



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

5 De acuerdo con otra variante preferente más, la composición HMPSA a que constituye la capa A también puede comprender, además de la composición a1 y la(s) o resina(s) adherente(s) a2, de un 0,1 a un 2% de uno o más estabilizadores (o antioxidantes). Estos compuestos se introducen para proteger la composición contra una degradación que resulta de una reacción con el oxígeno que se puede formar por la acción del calor, la luz o catalizadores residuales en ciertas materias primas tales como las resinas adherentes. Estos compuestos pueden incluir antioxidantes primarios que atrapan los radicales libres y generalmente consisten en fenoles sustituidos, como Irganox® 1010 de CIBA. Los antioxidantes primarios se pueden usar solos o en combinación con otros antioxidantes tales como fosfitos, como Irgafos® 168, también de CIBA, o con estabilizadores UV tales como aminas.

La composición también puede comprender un plastificante, pero en una cantidad que no exceda de un 5%. Como plastificante se puede utilizar un aceite parafínico y nafténico (como Primol® 352 de la compañía ESSO), que en caso dado comprende compuestos aromáticos (como Nyflex 222B).

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

La composición adhesiva a se puede preparar en forma de gránulos con un tamaño comprendido entre 1 y 10 mm, preferiblemente entre 2 y 5 mm, mediante mezcla simple de sus ingredientes en caliente, entre 150 y 200 °C, preferiblemente a aproximadamente 160 °C, por medio de una extrusora de husillo doble provista de una herramienta para cortar el producto extruido a la salida de la boquilla.

20 Además de las capas A, B y C, la película multicapa según la invención también puede comprender otras capas delgadas necesarias para la realización del envase, como por ejemplo:

- una capa intermedia (también llamada de unión) D, que une la capa A a la capa B, y/o una capa de unión E, que une la capa A a la capa C, o
- una capa rígida necesaria para la resistencia mecánica del receptáculo, o
- 25 - una capa imprimible, o
- una capa de efecto barrera contra el oxígeno, el vapor de agua o el monóxido de carbono.

30 Las capas de unión D y E consisten en composiciones idénticas o diferentes de polímeros. Dichos polímeros se seleccionan generalmente entre homopolímeros o copolímeros de polietileno, homopolímeros o copolímeros de polipropileno, copolímeros de etileno y comonómeros polares, o copolímeros de poliolefinas injertadas. Para más detalles con respecto a la composición de las capas de unión, véase el documento US2013/0029553.

Los materiales utilizables para formar las otras capas opcionales pueden ser idénticos o diferentes y generalmente comprenden polímeros termoplásticos que se pueden seleccionar entre los polímeros anteriormente mencionados para la capa B.

El espesor de la capa A puede oscilar preferiblemente entre 8 y 25 µm, aún más preferiblemente entre 10 y 20 µm.

35 El espesor de las capas de unión D y E por su parte está comprendido en general entre 1 y 10 µm, preferiblemente entre 2 y 8 µm.

El espesor de las dos capas B y C, así como las otras capas utilizadas en caso dado en la película multicapa según la invención, puede variar dentro de un amplio intervalo, de 5 a 150 µm.

40 De acuerdo con una variante de realización, la película multicapa según la invención es una película de 5 capas que consiste en la capa adhesiva A, las 2 capas intermedias D y E y las 2 capas exteriores B y C, según la secuencia B/D/A/E/C, en la que el signo "/" significa que las caras de las capas en cuestión están en contacto directo.

De acuerdo con otra variante de realización, la película multicapa según la invención es una película de 3 capas que consiste en la capa adhesiva A y las dos capas exteriores B y C, según la secuencia B/A/C.

45 La presente invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de la película multicapa tal como se ha definido anteriormente, caracterizado por que comprende la coextrusión de la composición autoadhesiva termofusible a y las composiciones b y c, a una temperatura comprendida entre 150 °C y 200 °C.

De acuerdo con una variante de dicho procedimiento, la coextrusión se lleva a cabo mediante el uso de una boquilla rectangular.

De acuerdo con una variante preferente, la coextrusión se lleva a cabo mediante un procedimiento de soplado de película tubular (también conocido como soplado de burbuja), comprendiendo dicho procedimiento:

- 5 (i) la introducción, en extrusoras separadas, de las composiciones y materiales que constituyen las capas A, B, C y, en su caso, D y E, en forma de gránulos con un tamaño comprendido entre 1 y 10 mm, preferiblemente entre 2 y 5 mm, después
- (ii) la transformación por calentamiento de dichos gránulos al estado de líquido viscoso, después
- 10 (iii) el paso de los flujos correspondientes a través de una cabeza de extrusión que comprende un conjunto de boquillas anulares coplanares y concéntricas, cada una de ellas calentada a una temperatura inferior a 200 °C, para formar una burbuja tubular de varias capas, cuyo orden de capas corresponde al deseado para la película final, después
- (iv) la expansión radial (en relación con el plano de las boquillas anulares) y el estiramiento (en la dirección perpendicular a dicho plano) de la burbuja, después
- (v) el enfriamiento de dicha burbuja.

15 Las características geométricas de las boquillas, así como los parámetros del procedimiento, como la tasa de expansión radial y la velocidad de estiramiento, se establecen de tal modo que se obtenga el espesor deseado para las diversas capas que constituyen la película multicapa. Para una descripción más amplia del procedimiento de coextrusión por soplado de burbuja, véase en particular la solicitud de patente US2013/0029553.

20 De acuerdo con una variante preferente del procedimiento según la invención, la cabeza de extrusión utilizada en la etapa (iii) es una cabeza de extrusión monobloque, en la que las boquillas anulares se calientan a una única temperatura inferior a 200 °C. Ventajosamente, la gran mayoría de los dispositivos de coextrusión por soplado de película tubular disponibles en el mercado están equipados con dichas cabezas de extrusión, lo que hace que el procedimiento sea más fácil de implementar.

Preferiblemente, la temperatura de coextrusión oscila dentro de un intervalo de 170 a 190 °C.

La presente invención se refiere además a un envase resellable que comprende:

- 25 - un receptáculo a base de PET que consiste en PET amorfo o en un sistema de dos capas de PET amorfo y PET semicristalino, presentando dicho receptáculo un fondo plano y un contorno en forma de banda plana, y
- una tapa que consiste en la película multicapa tal como se ha definido anteriormente, cuya capa termosellable y divisible (C) está termosellada sobre el contorno del receptáculo, en contacto con el PET amorfo.

30 Dicho envase es elaborado por la industria agroalimentaria colocando el producto alimenticio que ha de ser envasado sobre el fondo plano del receptáculo, y fijando después la película multicapa según la invención sobre el contorno de dicho receptáculo mediante termosoldadura sobre el PET amorfo a una temperatura comprendida entre 110 y 160 °C.

Los siguientes ejemplos se ofrecen únicamente a modo de ilustración de la invención, y no se interpretarán en ningún caso como limitativos del alcance de la misma.

35 Ejemplo A (referencia): composición autoadhesiva termofusible extruible

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

Se mide un MFI de 57 g/10 minutos.

40 Ejemplo B (referencia): película de tres capas BAC que comprende una capa A que consiste en la composición del ejemplo A y una capa termosellable y divisible C que consiste en LDPE:

Esta película de tres capas se fabrica por medio de un dispositivo piloto de coextrusión por soplado de burbuja de funcionamiento continuo provisto de una cabeza de extrusión monobloque calentada a una temperatura de 190 °C, en el que se alimentan 3 extrusoras:

- 45 - una de ellas mediante la composición del ejemplo A, y
- las otras dos mediante PoliEtileno de baja densidad (o LDPE);

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

Los parámetros del procedimiento se ajustan para producir una película de tres capas que consiste:

- como capa A, en una capa de 15  $\mu\text{m}$  de espesor consistente en la composición autoadhesiva termofusible extruible del ejemplo A,
- como capa delgada complejable B, en una capa de 30  $\mu\text{m}$  de espesor consistente en LDPE;
- como capa termosellable y divisible C, en una capa de 15  $\mu\text{m}$  de espesor que también consiste en LDPE.

5 Entre los parámetros normalmente establecidos se puede mencionar una tasa de expansión radial de la burbuja igual a 3, una velocidad de estiramiento de 7 m/minuto y un caudal total de 11 kg/hora.

La película de tres capas así obtenida tiene un espesor total de 60  $\mu\text{m}$  y una longitud de 50 m, y se acondiciona en forma de una bobina de 250 mm de ancho.

La película se somete a las pruebas B.1. y B.2. descritas a continuación.

10 Prueba B.1.: Medición de la fuerza de primera apertura por peladura en T a 23 °C de la película de tres capas previamente termosoldada sobre un complejo de PET/PE:

En la película de tres capas anteriormente obtenida se recorta una muestra en forma de una lámina rectangular con formato A4 (21 x 29,7 cm).

La cara exterior de la capa complejable B de esta muestra:

- 15
- en primer lugar se somete a un tratamiento de la superficie Corona (por medio de plasma), después
  - en segundo lugar se compleja (en otras palabras, se contraencola o se lamina) sobre una película de PET de 23  $\mu\text{m}$  de espesor por medio de un adhesivo al disolvente a base de poliuretano y con ayuda de una máquina de revestimiento de tipo barra de Mayer.

Después, la lámina rectangular se prensa durante 24 horas.

20 A continuación, en esta lámina rectangular se recortan probetas rectangulares E1 de 10 cm de largo y 2 cm de ancho.

Además, en una placa rígida consistente en una lámina de PET de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  de espesor recubierta con una capa de PE se recortan probetas rectangulares E2 de 10 cm de largo y 2 cm de ancho.

25 Las dos probetas E1 y E2 se colocan entonces una frente a la otra, de modo que la capa termosellable y divisible de E1 esté en contacto con la capa de PE de E2.

Después se lleva a cabo un sellado parcial por medio de dos mordazas de calentamiento a 130 °C, aplicadas con una presión de 6 bar durante 1 segundo, para obtener una zona sellada con forma rectangular (8 cm de largo y 1 cm de ancho). Dicha zona sellada está dispuesta en la dirección longitudinal y en contacto con uno de los lados estrechos de las probetas rectangulares E1 y E2 unidas de este modo, con el fin de dejar en el otro lado estrecho de dichas probetas una banda de película de aproximadamente 2 cm de largo procedente de E1, libre y no sellada sobre el extremo de la placa rígida de E2 situada enfrente.

30

La banda de película libre de E1 y el extremo de la placa rígida de E2 se fijan en dos dispositivos de sujeción (llamados mordazas) conectados, respectivamente, a una parte fija y una parte móvil de un aparato de tracción que están situadas en un eje vertical. Este aparato de tracción es un dinamómetro.

35 Mientras que un mecanismo de accionamiento comunica a la parte móvil una velocidad uniforme de 300 mm/minuto que conduce a la peladura de las 2 probetas E1 y E2 selladas, los extremos se desplazan progresivamente según un eje vertical que forma un ángulo de 180°. Un sensor de fuerza conectado con dicha parte móvil mide la fuerza soportada por la probeta así mantenida. La medición se realiza en una sala climática mantenida a una temperatura de 23 °C.

40 La fuerza obtenida se muestra en la Tabla 1.

Prueba B.2. Medición de la fuerza de segunda apertura por peladura en T a 23 °C de la película de tres capas termosoldada sobre un complejo de PET/PE:

45 Después de la peladura, las 2 partes de la probeta anterior se colocan de nuevo una frente a la otra y se ponen en contacto manualmente. Luego se someten a una presión ejercida por medio de un rodillo de 2 kg de masa con el que se realiza 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 con una forma idéntica a la preparada para la prueba de peladura precedente, que después se repite.

La fuerza obtenida se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 1: Película de tres capas BAC que comprende una capa A consistente en la composición del ejemplo A y una capa C termosellable y divisible según la invención:

En primer lugar se prepara, de acuerdo con el *modus operandi* en 3 etapas indicado más abajo, un copoliéster lineal amorfo C1 obtenido mediante una reacción de policondensación de una composición m de monómeros consistente, sobre la base del número total de moles de monómeros, en:

- un 50% en moles de monoetilenglicol,
- un 30% en moles de tereftalato de dimetilo, y
- un 20% en moles de ácido isoftálico.

Primera etapa:

10 En un reactor cerrado de 1 litro, equipado con agitación, una columna de destilación, medios de calentamiento y un termómetro, y conectado a una bomba de vacío, se introducen 100 g de monoetilenglicol (1,61 moles), 291 g de tereftalato de dimetilo (1,5 moles) y 0,19 g de catalizador a base de titanio (de fórmula  $(nBuO)_4Ti$ ) y 0,05 g de catalizador a base de zinc (acetato de zinc). El conjunto se calienta de la temperatura ambiente a 190 °C durante 5 horas para eliminar el metanol formado.

15 Segunda etapa:

Posteriormente, en el reactor de la primera etapa se introducen a 190 °C y bajo barrido con nitrógeno 70 g de monoetilenglicol (1,13 moles) y 166 g de ácido isoftálico (1 mol). La reacción de policondensación continúa durante 5 horas de 190 °C a 230 °C para eliminar el agua formada. El progreso de la reacción se sigue a través de la medición del índice de ácido IA expresado en mg KOH/g.

20 Tercera etapa:

La mezcla de reacción de la segunda etapa se calienta a una temperatura de 250 °C bajo una presión de aproximadamente 2 mbar durante 10 horas para aumentar el peso molecular.

El copoliéster lineal amorfo C1 obtenido tiene un peso molecular  $M_w$  de 35 kDa. Su temperatura de reblandecimiento es de 175 °C.

25 El copoliéster C1 así obtenido se configura en forma de gránulos con un tamaño de aproximadamente 4 mm después de la extrusión, y se utiliza como material constitutivo de la capa C de la película de tres capas BAC.

Reproduciendo el procedimiento del ejemplo B, y en particular ajustando la temperatura de la cabeza de extrusión monobloque a la misma temperatura de 190 °C, se fabrica una película de tres capas BAC que consiste:

- 30 - como capa A, en una capa de 15  $\mu m$  de espesor consistente en la composición autoadhesiva termofusible extruible del ejemplo A,
- como capa delgada complejable B, en una capa de 30  $\mu m$  de espesor consistente en LDPE;
- como capa termosellable y divisible C, en una capa de 8  $\mu m$  de espesor que también consiste en el copoliéster lineal amorfo C1 preparado tal como se indica más arriba.

35 La película de tres capas así obtenida tiene un espesor total de 53  $\mu m$ , una longitud de 50  $\mu m$  y se acondiciona en forma de una bobina de 250 mm de ancho.

Después se repiten las pruebas B.1. y B.2. del ejemplo B utilizando como placa rígida para preparar las probetas E2 una placa que consiste exclusivamente en una lámina de PET amorfo de aproximadamente 200  $\mu m$  de espesor (no recubierta con una capa de PE).

Las fuerzas obtenidas se muestran en la Tabla 1.

40 Tabla 1

	Ejemplo B (referencia)	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Material constitutivo de la placa rígida de la probeta E2 mencionada en la prueba B1	PET/PE	PET	PET

	Ejemplo B (referencia)	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Fuerza de primera apertura (N/cm)	4,0	5,4	5
Fuerza de segunda apertura (N/cm)	1,2	2	1,1

Ejemplo 2: Película de tres capas BAC que comprende una capa A consistente en la composición del ejemplo A y una capa C termosellable y divisible según la invención:

5 En primer lugar se prepara, de acuerdo con el *modus operandi* en 2 etapas indicado más abajo, un copoliéster lineal amorfo C1 obtenido mediante una reacción de policondensación de una composición m de monómeros consistente, sobre la base del número total de moles de monómeros, en:

- un 50% en moles de monoetilenglicol,
- un 30% en moles de ácido tereftálico, y
- un 20% en moles de ácido azelaico.

10 Primera etapa:

15 En un reactor cerrado de 1 litro, equipado con agitación, una columna de destilación, medios de calentamiento y un termómetro, y conectado a una bomba de vacío, se introducen 100 g de monoetilenglicol (1,61 moles), 142 g de ácido tereftálico (0,85 moles), 107 g de ácido azelaico (0,57 moles) y 0,0011 g de catalizador a base de titanio (de fórmula  $(2\text{-EtHexO})_4\text{Ti}$ ) y 0,04 g de catalizador a base de germanio (dióxido de germanio). El conjunto se calienta de 170 °C hasta 230 °C durante 5 horas para eliminar el agua formada.

El progreso de la reacción se sigue a través de la medición del índice de ácido IA expresado en mg KOH/g.

Segunda etapa:

La mezcla de reacción de la primera etapa se calienta a una temperatura de 250 °C bajo una presión de aproximadamente 2 mbar durante 10 horas para aumentar el peso molecular.

20 El copoliéster lineal amorfo C1 obtenido tiene un peso molecular Mw de 75 kDa. Su temperatura de reblandecimiento es de 150 °C.

Después se repite el ejemplo 1 con el copoliéster lineal amorfo C1 así obtenido.

Las fuerzas obtenidas después de las pruebas B.1. y B.2. se muestran en la Tabla 1.

25 Por lo tanto, se constata que las películas de tres capas de los ejemplos 1 y 2, que se pueden fabricar por coextrusión a una temperatura de 190 °C, presentan, después del termosellado sobre un soporte de PET, propiedades de fácil apertura y de resellado sustancialmente hermético del mismo nivel que la película de tres capas de referencia del ejemplo B que se ha termosellado sobre una capa de PE.

**REIVINDICACIONES**

1. Película multicapa que comprende:

- 5 - una capa adhesiva A que tiene un espesor de 7 a 50  $\mu\text{m}$  y que consiste en una composición autoadhesiva termofusible extruible a que tiene un índice de flujo de fusión (o MFI), medido a una temperatura de 190 °C y con un peso total de 2,16 kg, de 0,01 a 200 g/10 minutos, y que comprende, sobre la base del peso total de dicha composición a:
  - de un 40 a un 70% en peso de una composición a1 de copolímeros de bloques estirénicos que comprenden al menos un bloque elastomérico, consistiendo dicha composición a1, sobre la base de su peso total, en:
    - 10 - de un 30 a un 90% en peso de al menos un copolímero dibloque seleccionado entre el grupo que comprende SI, SBI, SIB, SB, SEB, SEP, y
    - de un 10 a un 70% en peso de al menos un copolímero tribloque seleccionado entre el grupo que comprende SIS, SIBS, SBS, SEBS y SEPS;
 oscilando el contenido total de unidades estirénicas de dicha composición a1 entre un 10 y un 40% en peso sobre la base del peso total de a1; y
    - 15 - de un 30 a un 60% en peso de una o más resinas adherentes a2 que tienen una temperatura de reblandecimiento entre 5 y 140 °C;
  - una capa delgada complejable B consistente en un material termoplástico b; y
  - una capa termosellable y divisible C;
- 20 estando las capas B y C unidas entre sí por la capa A; y
- estando caracterizada dicha película por que la capa C consiste en una composición c que comprende, sobre la base del peso total de c, un contenido en peso de al menos un 95% de al menos un copoliéster lineal C1 obtenido por policondensación de una composición m de monómeros que comprende:
  - al menos un diol (i),
  - 25 - al menos un compuesto (ii) seleccionado entre ácido tereftálico o uno de los derivados de diéster del mismo, en caso dado sustituido por un radical alquilo, y
  - al menos un compuesto (iii) seleccionado entre un ácido dicarboxílico aromático o alifático o uno de los derivados de diéster o de anhídrido del mismo;
- 30 siendo las cantidades de los monómeros (i), (ii) y (iii) utilizadas en la policondensación tales que la temperatura de reblandecimiento de C1 es inferior a 190 °C.

2. Película multicapa según la reivindicación 1, caracterizada por que la temperatura de reblandecimiento del copoliéster lineal C1 incluido en la composición c que constituye la capa termosellable y divisible C es inferior a 180 °C, preferiblemente inferior a 175 °C.

- 35 3. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el copoliéster lineal C1 se obtiene por policondensación de una composición m consistente, sobre la base de contenidos expresados en % molar por 100 moles de monómeros, en:
  - aproximadamente un 50% de diol (i),
  - de un 10 a un 38% de compuesto (ii), y
  - de un 12 a un 40% de compuesto (iii).

40 4. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que como diol (i) se utiliza etilenglicol.

5. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que la composición a que constituye la capa A presenta un índice de flujo de fusión de 2 a 70 g/10 minutos.

45 6. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la composición a1 de copolímeros de bloques estirénicos, incluida en la composición a que constituye la capa A, consiste en un copolímero tribloque SIS y un copolímero dibloque SI.

7. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la o las resinas a2 comprendidas en la composición a que constituye la capa A se seleccionan entre:
- (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 derivados de fracciones de petróleo; o
  - (iii) resinas terpénicas resultantes de la polimerización de hidrocarburos terpénicos en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, en caso dado modificados por la acción de fenoles.
8. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que la composición a que constituye la capa A comprende:
- de un 50 a un 70% de la composición a1 de copolímeros de bloques estirénicos; y
  - de un 30 a un 50% de resina adherente a2.
9. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que también comprende una capa de unión D, que une la capa A a la capa B, y/o una capa de unión E, que une la capa A a la capa C.
10. Película multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que el espesor de la capa A oscila entre 8 y 25  $\mu\text{m}$ .
11. Procedimiento de fabricación de la película multicapa tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que comprende la coextrusión de la composición autoadhesiva termofusible a y las composiciones b y c, a una temperatura comprendida entre 150 °C y 200 °C.
12. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 11, caracterizado por que la coextrusión se lleva a cabo mediante soplado de película tubular.
13. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 11 o 12, caracterizado por que comprende:
- (i) la introducción, en extrusoras separadas, de las composiciones y materiales que constituyen las capas A, B, C y, en su caso, D y E, en forma de gránulos con un tamaño comprendido entre 1 y 10 mm, después
  - (ii) la transformación por calentamiento de dichos gránulos al estado de líquido viscoso, después
  - (iii) el paso de los flujos correspondientes a través de una cabeza de extrusión que comprende un conjunto de boquillas anulares coplanares y concéntricas, cada una de ellas calentada a una temperatura inferior a 200 °C, para formar una burbuja tubular de varias capas, cuyo orden de capas corresponde al deseado para la película final, después
  - (iv) la expansión radial y el estiramiento de la burbuja, después
  - (v) el enfriamiento de dicha burbuja.
14. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 13, caracterizado por que la cabeza de extrusión utilizada en la etapa (iii) es una cabeza de extrusión monobloque, en la que las boquillas anulares se calientan a una única temperatura inferior a 200 °C.
15. Envase resellable que comprende:
- un receptáculo a base de PET que consiste en PET amorfo o en un sistema de dos capas de PET amorfo y PET semicristalino, presentando dicho receptáculo un fondo plano y un contorno en forma de banda plana, y
  - una tapa que consiste en la película multicapa tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 10, cuya capa termosellable y divisible (C) está termosellada sobre el contorno del receptáculo, en contacto con el PET amorfo.