

**NUEVA PELÍCULA DE MÚLTIPLES CAPAS PARA EMPAQUES RESELLABLES
CON RESELLADO MEJORADO**

Descripción de la Invención

5 El objeto de la presente invención es una película de múltiples capas que comprende una capa que consiste en una composición adhesiva sensible a presión de fusión en caliente extruible, un proceso para producir la película, y también el uso de la misma para producir empaques (o bandejas)
10 resellables, previstos en particular para el empaque de productos alimenticios, en particular productos alimenticios perecederos.

 Las composiciones adhesivas sensibles a presión de fusión en caliente extruibles previstas a su uso en la
15 producción de empaques (o bandejas) resellables se conocen a partir de las solicitudes WO 02/064694, WO 12/045950, WO 12/045951 y WO 14/020243.

 Los empaques resellables, por ejemplo, en forma de bandejas o bolsas, se usan en la industria alimentaria y la
20 distribución a gran escala para empacar productos alimenticios perecederos, en particular productos frescos. Tales empaques también se describen en la patente EP 1 053 952.

 Una vez que se ha abierto el empaque por primera vez y
25 se ha consumido una parte del producto alimenticio que

contiene, el consumidor puede volver a sellar manualmente el empaque de forma sustancialmente hermética y, en consecuencia, puede, según proceda, tras colocarlo en un refrigerador, conservar la porción restante del producto.

5 También es posible una secuencia de reaperturas y resellados.

Estos empaques comprenden generalmente un recipiente (o receptáculo) y un sello que forma una tapa, que se unen herméticamente entre sí mediante soldadura.

El receptáculo más o menos profundo y relativamente
10 rígido consiste en una hoja de múltiples capas (también denominada hoja compleja o compuesta) que tiene un espesor mínimo de 200 μm , en general de entre 200 y 1000 μm . Esta hoja está termoformada para que tenga un fondo plano sobre el que descansa el producto alimenticio y un perímetro en forma
15 de banda plana. Este perímetro, que generalmente es paralelo al fondo, se une mediante soldadura al sello flexible y plano, que consiste en una película de múltiples capas (también descrita como película compleja o compuesta) que tiene un espesor generalmente entre 40 y 150 μm , y que a
20 veces se indica con el nombre de película de sellado.

Durante la apertura del empaque, la película de sellado se separa manualmente del receptáculo en la banda plana del perímetro. Esta operación revela una capa adhesiva en esta banda plana, tanto en la banda de sellado como en la banda
25 del receptáculo que estaban previamente en contacto. Estas

dos capas adhesivas (continuas o discontinuas), denominadas "secundarias", resultan de la rotura de una capa adhesiva inicial o "madre" u, opcionalmente, de su separación (o desprendimiento) de una de las dos capas de la de películas
5 complejas de múltiples capas que son adyacentes a la misma. La capa adhesiva inicial es, por lo tanto, una de las capas de la película compleja de múltiples capas que es en sí misma un elemento incluido en la hoja compuesta que constituye el receptáculo o, preferiblemente, en la película de sellado.

10 Las dos capas adhesivas secundarias que están presentes, después de la apertura del empaque, en las bandas situadas en el perímetro respectivo del receptáculo y del sello, están por lo tanto enfrentadas entre sí. Por lo tanto, es suficiente reposicionar el sello en el receptáculo, de
15 acuerdo con su posición en el empaque antes de abrirlo, para que las dos bandas de capas adhesivas secundarias vuelvan a entrar en contacto. A continuación, la simple presión manual permite obtener un cierre hermético del empaque.

Por lo tanto, la composición adhesiva que constituye las
20 capas adhesivas madre y secundaria es necesariamente un adhesivo sensible a presión (PSA, por sus siglas en inglés).

Las composiciones adhesivas sensibles a presión extruibles descritas en las solicitudes antes mencionadas son composiciones de fusión en caliente que comprenden una resina
25 pegajosa y un copolímero en bloque de estireno que incluye un

bloque de elastómero. Las composiciones adhesivas termofusibles sensibles a presión también se denominan comúnmente HMPSAs, que corresponden a las iniciales del término "Adhesivo termofusible sensible a la presión". Son
5 sustancias sólidas a temperatura ambiente y que no contienen ni agua ni solvente. Aplicados en estado fundido, solidifican al enfriarse formando así una capa adhesiva que proporciona la unión entre las 2 capas delgadas de material polimérico termoplástico a ensamblar, mientras que al mismo tiempo
10 proporciona al empaque correspondiente las ventajosas propiedades de apertura y resellado.

Además, estas composiciones adhesivas sensibles a presión de fusión en caliente (o HMPSA), que se preparan mezclando en caliente sus ingredientes, tienen la ventaja
15 adicional de poder transformarse en gránulos (de tamaño entre 1 y 10 mm) por medio de un paso de extrusión llevado a cabo directamente en condiciones de calor después del paso de mezcla, por ejemplo, por medio de una extrusora de doble tornillo equipada con una herramienta para cortar el producto
20 extruido.

En virtud de los gránulos así obtenidos, la película de tres capas que consiste en la capa de composición adhesiva sensible a presión de fusión en caliente y las 2 capas delgadas de material polimérico termoplástico a ensamblar, se
25 puede producir convenientemente por coextrusión, alimentando

para ejemplo, un dispositivo de soplado de burbujas con los materiales constituyentes de las 3 capas en forma de gránulos del tamaño definido anteriormente.

La facilidad de apertura de tales empaques está
5 íntimamente ligada a las propiedades del PSA y más concretamente a la fuerza que se debe aplicar, durante la apertura del empaque (en adelante, primera apertura), con el fin de obtener la rotura de la capa adhesiva madre y/o la separación de la misma de una de las 2 capas adyacentes a la
10 misma en la película compuesta de múltiples capas mencionada anteriormente.

La capacidad de resellado del empaque y la calidad del resellado obtenido (en adelante, primer resellado) son también importantes para tener de nuevo un empaque
15 sustancialmente hermético y por lo tanto capaz de asegurar la conservación de su contenido. La calidad del primer resellado también está estrechamente relacionada con las propiedades del PSA. Se evalúa por la fuerza que se debe aplicar, durante la reapertura (en adelante, segunda apertura), con el fin de
20 obtener una vez más la rotura y/o el desprendimiento de la capa adhesiva que se formó por el reposicionamiento de las 2 capas adhesivas secundarias, siguiendo la presión manual aplicada en el perímetro del empaque.

La solicitud de patente EP 1 053 952 muestra un empaque
25 resellable con un recipiente que comprende una capa

complejable, una capa adhesiva y una capa de sellado desprendible. Este adhesivo es un adhesivo sensible a presión que se describe de forma muy general.

La solicitud US2013/0029553 describe una película de
5 múltiples capas para empaques resellables que comprende una capa termosellable que consiste en un tereftalato de polietileno amorfo específico, una capa de PSA y al menos una capa de unión que consiste en un copolímero de etileno y acrilato de metilo.

10 La solicitud WO 12/045951 describe una película de múltiples capas que comprende 2 capas delgadas de materiales termoplásticos unidas entre sí por una capa de una composición adhesiva a base de copolímeros en bloques de estireno, la capa tiene un espesor de entre 7 y 300 μm . Esta
15 película de múltiples capas, adecuada para la producción de empaques resellables, facilita la apertura de estos últimos, reduciendo la fuerza de la primera apertura, manteniendo sustancialmente al mismo nivel la calidad del resellado posterior (o primer resellado).

20 La solicitud EP 2946920 describe una película de múltiples capas que comprende, además de las 2 capas delgadas D y E de un material termoplástico y la capa de masa adhesiva termofusible A que las une, 2 capas de unión B y C que se insertan entre, por un lado, la capa A y, por otro lado,
25 respectivamente, las capas D y E, dando a la película de

múltiples capas resultante una estructura D/B/A/C/E. Las capas B y C consisten en una composición a base de polietileno (PE) o polipropileno (PP) modificado con un anhídrido cíclico de un ácido insaturado, tal como anhídrido maleico, y en particular un PE injertado con anhídrido maleico. Una película de múltiples capas de este tipo permite ventajosamente mejorar el rendimiento de resellado de los empaques correspondientes, manteniendo al mismo tiempo una primera apertura fácil. El aumento del rendimiento del resellado, y en particular de la calidad del primer resellado, proporciona así al consumidor que ha realizado la 1ª apertura del empaque resellable para consumir parte del contenido, una conservación más eficaz de la porción restante del producto alimenticio perecedero. Uno de los objetivos de la invención es proporcionar nuevas capas de unión, lo que da como resultado un sistema de múltiples capas adecuado para la producción de empaques resellables, que permiten, manteniendo una primera apertura fácil del empaque, mejorar la calidad del resellado (o primer resellado) del empaque, para proporcionar al consumidor una conservación más eficaz de la porción restante del producto alimenticio perecedero. Otro objetivo de la invención es aumentar la fuerza de la segunda abertura, mientras se mantiene la fuerza de la primera abertura a un nivel aceptable. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una película de múltiples capas que

permita alcanzar los objetivos anteriores a temperatura ambiente, correspondiente a la temperatura a la que el consumidor abre y vuelve a sellar el empaque. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una película de múltiples capas capaz de producirse por coextrusión a partir de materias primas acondicionadas en forma de gránulos, en particular mediante coextrusión por soplado de burbujas, con el fin de producir un empaque resellable. Actualmente se ha encontrado que estos objetivos pueden obtenerse total o parcialmente por medio de la película de múltiples capas de acuerdo con la invención que se describe a continuación. Por lo tanto, un objeto de la presente invención es, en primer lugar, una película de múltiples capas que comprende 2 capas delgadas D y E de un material termoplástico unidas entre sí por una capa continua A que tiene un espesor que varía de 7 a 50 μm , y consiste en una composición adhesiva sensible a presión fusionada en caliente (a) que comprende, sobre la base del peso total de la composición:

- desde 40% hasta 70% en peso de una composición (a1) de copolímeros en bloque de estireno que comprenden al menos un bloque de elastómero, la composición (a1) consiste, en base a su peso total:

- de 30% a 90% en peso de al menos un copolímero dibloque elegido del grupo que comprende SI, SBI, SIB, SB, SEB y SEP, y

- de 10% a 70% en peso de al menos un copolímero tribloque elegido del grupo que comprende SIS, SIBS, SBS, SEBS y SEPS;

el contenido total de unidades de estireno de la
5 composición (a1) varía de 10% a 40% en peso sobre la base del peso total de (a1); y

- del 30% al 60% en peso de una o más resinas pegajosas (a2);

la película de múltiples capas se caracteriza además
10 porque la capa adhesiva A es:

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

- conectada a la capa E por medio de una capa de unión C;

15 cada una de las 2 capas B y C, respectivamente, consiste en una composición (b) y (c) cada una de las cuales comprende:

- una poliolefina (P) elegida de un polietileno (PE) y un polipropileno (PP), opcionalmente modificado con un
20 anhídrido carboxílico insaturado que es un anillo que comprende 4 o 5 átomos de carbono o una cadena lineal que comprende 6 u 8 átomos de carbono; y

- al menos un compuesto elastomérico (EL) elegido de un copolímero de etileno y propileno (en adelante EL1) y un
25 copolímero en bloque de estireno (en adelante EL2) que

comprende al menos un bloque de elastómero.

Además de los porcentajes indicados anteriormente, todos los porcentajes generalmente usados en el presente texto para denotar las cantidades de ingredientes de una composición corresponden, a menos que se indique lo contrario, a porcentajes expresados en peso sobre la base del peso total de la composición.

Las características de las capas A, B, C, D y E incluidas en la película de múltiples capas de acuerdo con la invención se describen ahora con más detalle a continuación.

Descripción de la composición constituyente (a) de la capa adhesiva A:

Composición (a1) de copolímeros en bloque de estireno que comprenden al menos un bloque de elastómero:

La composición (a1) de copolímeros en bloque de estireno que comprende al menos un bloque de elastómero, que se incluye en la composición de HMPSA constituyente (a) de la propia capa adhesiva A, consiste, en base a su peso total:

- de 30% a 90% en peso de al menos un copolímero dibloque elegido del grupo que comprende SI, SBI, SIB, SB, SEB y SEP, y

- de 10% a 70% en peso de al menos un copolímero tribloque elegido del grupo que comprende SIS, SIBS, SBS, SEBS y SEPS;

Los copolímeros en bloques de estireno usados tienen una

masa molar promedio en peso M_w generalmente comprendida entre 50 kDa y 500 kDa.

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

A menos que se indique lo contrario, las masas molares promedio en peso M_w que se dan en el presente texto se expresan en daltons (Da) y se determinan por Cromatografía de Permeación en Gel, la columna se calibra con patrones de poliestireno.

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

Los copolímeros tribloque tienen la fórmula general:



en donde:

- A representa un bloque no elastomérico de estireno (o poliestireno), y

- B representa un bloque de elastómero que puede ser:

- poliisopreno. El copolímero en bloques tiene entonces la estructura: poliestireno-poliisopreno-poliestireno y tiene el nombre: SIS;

- poliisopreno seguido de un bloque de polibutadieno. El copolímero en bloque tiene entonces la estructura: poliestireno-poliisopreno-polibutadieno-poliestireno y tiene el nombre: SIBS;

5 - polibutadieno. El copolímero en bloques tiene entonces la estructura: poliestireno-polibutadieno-poliestireno y tiene el nombre: SBS;

 - polibutadieno total o parcialmente hidrogenado. El copolímero en bloques tiene entonces la estructura:
10 poliestireno-poli(etilenobutileno)-poliestireno y tiene el nombre: SEBS;

 - poliisopreno total o parcialmente hidrogenado. El copolímero en bloque tiene entonces la estructura: poliestireno-poli(etilenopropileno)-poliestireno y tiene el
15 nombre: SEPS.

Los copolímeros dibloque tienen la fórmula general:

$$A-B \text{ (II)}$$

en donde A y B son como se definieron anteriormente.

Cuando la composición (a1) comprende varios copolímeros
20 tribloque de estireno, eligiéndose este último del grupo que comprende SIS, SBS, SEPS, SIBS y SEBS, se entiende claramente que los tribloques pueden pertenecer a una o varias de estas
5 familias de copolímeros. Lo mismo es cierto, *mutatis mutandis*, para los copolímeros dibloque.

25 Se prefiere usar una composición (a1) que comprende un

copolímero tribloque y un copolímero dibloque que tiene el mismo bloque elastomérico, debido en particular al hecho de que tales mezclas están disponibles comercialmente.

De acuerdo con una variante de implementación particularmente preferida, el contenido de copolímero dibloque en la composición (a1) puede oscilar entre el 40% y el 90%, preferiblemente entre el 50% y el 90%, incluso más preferiblemente entre el 50% y el 60%.

De acuerdo con una modalidad particularmente ventajosa de la composición constituyente (a) de la capa A incluida en la película de múltiples capas de acuerdo con la invención, la composición (a1) está constituida por un copolímero tribloque SIS y un copolímero dibloque SI. En este caso, el contenido total de unidades de estireno en la composición (a1) varía preferiblemente del 10% al 20%.

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

Los copolímeros en bloque de estireno que comprenden un bloque de elastómero, en particular de tipo SI y SIS, que pueden usarse en la composición (a) están disponibles comercialmente, a menudo en forma de mezclas tribloque/dibloque.

Kraton® D1113BT de Kraton y Quintac® 3520 de Zeon Chemicals son ejemplos de composiciones (a1) que consisten en SIS y SI.

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

10 **Resinas adhesivas (a2):**

La composición de HMPSA constituyente (a) de la capa A también comprende una o más resinas adhesivas (a2).

Las resinas pegajosas (a2) que se pueden usar tienen masas molares promedio en peso M_w generalmente entre 300 y 5000 Da y se eligen en particular entre:

- (i) resinas de origen natural o colofonias modificadas, tales como, por ejemplo, la resina extraída de la goma de pino, resina de madera extraída de raíces de árboles y sus derivados que se hidrogenan, deshidrogenan, dimerizan, polimerizan o esterifican con monoalcoholes o polioles, como glicerol;
- (ii) resinas obtenidas por hidrogenación, polimerización o copolimerización (con un hidrocarburo aromático) de mezclas de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen aproximadamente 5, 9 o 10 átomos de carbono

resultantes de fracciones de petróleo;

- (iii) resinas de terpeno resultantes generalmente de la polimerización de hidrocarburos de terpeno, como por ejemplo monoterpeno (o pineno), en la presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, eventualmente modificados por la acción de fenoles;

- (iv) copolímeros a base de terpenos naturales, por ejemplo, estireno/terpeno, α -metilestireno/terpeno y viniltolueno/terpeno.

10 De acuerdo con una variante preferida, la temperatura (o punto) de reblandecimiento de las resinas pegajosas que se pueden usar en la composición de acuerdo con la invención puede oscilar entre 5 y 140°C. La temperatura de ablandamiento se determina de acuerdo con la prueba

15 estandarizada ASTM E 28, cuyo principio es el siguiente. Un anillo de latón con un diámetro de aproximadamente 2 cm se llena con la resina a ser probada, en estado fundido. Después de enfriar a temperatura ambiente, el anillo y la resina sólida se colocan horizontalmente en un baño de glicerol

20 termostatzado, cuya temperatura puede variar en 5°C por minuto. Una bola de acero con un diámetro de aproximadamente 9.5 mm se centra en el disco de resina sólida. La temperatura de ablandamiento es, durante la fase de aumento de temperatura del baño a una velocidad de 5°C por minuto, la

25 temperatura a la que el disco de resina cede en una altura de

25.4 mm bajo el peso de la bola.

De acuerdo con una variante preferida, se usan resinas alifáticas pertenecientes a las categorías (ii) o (iii) de las que se pueden citar, como ejemplos de resinas disponibles
5 comercialmente, de:

(ii) Escorez® 1310 LC disponible de 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 tiene una
10 temperatura de ablandamiento de 94°C y una masa molar promedio en peso M_w de aproximadamente 1800 Da; Escorez® 5400 también de Exxon Chemicals, que es una resina obtenida por polimerización y luego hidrogenación de una mezcla de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen
15 aproximadamente 9 o 10 átomos de carbono y que tiene una temperatura de ablandamiento de 100°C y un M_w de aproximadamente 570 Da;

(iii) Dercolyte® S115 disponible de Dérivés Résiniques et Terpéniques (o DRT), que es una resina de terpeno que
20 tiene una temperatura de ablandamiento de 115°C y un M_w de aproximadamente 2300 Da.

De acuerdo con una variante preferida, la composición constituyente de HMPSA (a) de la capa A consiste esencialmente de:

25 - del 40% al 70% de la composición (a1) de copolímeros

en bloques de estireno; y

- de 30% a 60% de al menos una resina adhesiva (a2) que tiene una temperatura de ablandamiento de entre 5 y 140°C.

De acuerdo con otra variante preferida, la composición de HMPSA constituyente (a) de la capa A comprende o consiste esencialmente de:

- del 50% al 70% de la composición (a1) de copolímeros de bloques de estireno; y

- del 30% al 50% de al menos una resina adhesiva (a2) que tiene una temperatura de ablandamiento de entre 5 y 140°C.

De acuerdo con otra variante preferida más, la composición constituyente de HMPSA (a) de la capa A también puede comprender, además de la composición (a1) y la resina pegajosa (a2), de 0.1% a 2% de una o más estabilizadores (o antioxidantes). Estos compuestos se introducen para proteger la composición de la degradación resultante de una reacción con oxígeno que puede formarse por la acción del calor, la luz o catalizadores residuales sobre ciertos materiales de partida, como las resinas pegajosas. Estos compuestos pueden incluir antioxidantes primarios, que atrapan radicales libres y generalmente son fenoles sustituidos, como Irganox® 1010 de Ciba. Los antioxidantes primarios pueden usarse solos o en combinación con otros antioxidantes, tales como fosfitos, por ejemplo, Irgafos® 168 también de Ciba, o también con estabilizadores de UV tales como aminas.

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

Finalmente, la composición (a) puede comprender rellenos, pigmentos o colorantes minerales u orgánicos.

El índice de fluidez (MFI, por sus siglas en inglés) de la composición adhesiva sensible a presión fusionada en 10 caliente (a) de la capa A se mide a 190°C y para un peso total de 2.16 kg, de acuerdo con la condición d) de la norma ISO 1133. El MFI es el peso de la composición (previamente colocado en un cilindro vertical) que fluye en 10 minutos a través de un troquel de diámetro fijo, bajo el efecto de una 15 presión ejercida por un pistón cargado con un peso total de 2.16 kg. A menos que se indique lo contrario, los valores de MFI indicados en el presente texto se midieron en estas mismas condiciones.

Se prefieren más particularmente las composiciones 20 adhesivas sensibles a presión de fusión en caliente de la capa A que tienen un MFI de 2 a 100 g/10 minutos.

Descripción de las composiciones constituyentes (b) y (c) de, respectivamente, las capas de unión B y C:

Las capas de unión B y C también se indican con el 25 término "capas intermedias".

Estas 2 capas consisten respectivamente de las composiciones (b) y (c), que pueden ser idénticas o diferentes, cada una de las cuales comprende:

- una poliolefina (P) elegida entre un polietileno (PE) y un polipropileno (PP), opcionalmente modificado con un anhídrido carboxílico insaturado que es un anillo que comprende 4 o 5 átomos de carbono o una cadena lineal que comprende 6 u 8 átomos de carbono; y

- al menos un compuesto elastomérico (EL) elegido entre un copolímero de etileno y de propileno (en adelante EL1) y un copolímero de bloque de estireno (en adelante EL2) que comprende al menos un bloque de elastómero.

De acuerdo con una modalidad, cada una de las composiciones (b) y (c) comprende y, de acuerdo con una variante preferida, consiste esencialmente de:

- del 50% al 98% en peso de la poliolefina (P); y
 - del 2% al 50% en peso del compuesto elastomérico (EL);
- con base en el peso total de la composición.

Un intervalo más particularmente preferido es:

- del 55% al 97% en peso de la poliolefina (P); y
- del 3% al 45% en peso del compuesto elastomérico (EL).

Poliolefina (P):

La poliolefina (P) se elige entre un polietileno (PE) y un polipropileno (PP), opcionalmente modificado con un anhídrido carboxílico insaturado que es un anillo que

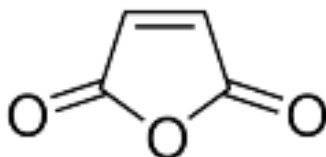
comprende 4 o 5 átomos de carbono o una cadena lineal que comprende 6 u 8 átomos de carbono.

(PE) es un homopolímero (o un copolímero) de polietileno que puede incluir un polietileno lineal como HDPE
 5 (polietileno de alta densidad), un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE) o polietileno de ultra baja densidad (VLDPE) o un polietileno ramificado como el polietileno de baja densidad (o LDPE). Tales polietilenos se pueden preparar mediante varios
 10 métodos, incluida la polimerización en la presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, polimerización catalizada por metaloceno y polimerización por radicales.

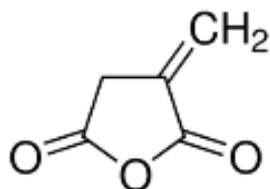
El (PE) o el (PP) incluidos en las composiciones (b) y (c) de las capas de unión (B) y (C) se pueden modificar
 15 opcionalmente con un anhídrido carboxílico insaturado que es un anillo que comprende 4 o 5 átomos de carbono o una cadena lineal que comprende 6 u 8 átomos de carbono.

Se pueden citar, como anhídrido carboxílico insaturado cíclico que comprende 4 o 5 átomos de carbono, los siguientes
 20 compuestos:

- anhídrido maleico de fórmula:

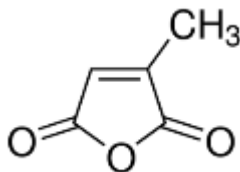


- anhídrido itacónico de fórmula:



5

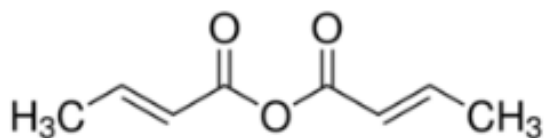
- anhídrido citracónico de fórmula:



10

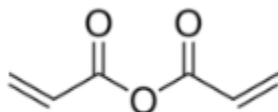
Se pueden citar, como anhídrido carboxílico insaturado lineal que comprende 6 u 8 átomos de carbono, los siguientes compuestos:

- anhídrido crotónico de fórmula:



15

- anhídrido acrílico de fórmula:



20

El anhídrido maleico es un anhídrido más particularmente preferido.

La poliolefina (P) es preferiblemente un (PE), que
25 opcionalmente se puede modificar con el anhídrido carboxílico

insaturado como se definió anteriormente.

El término "polietileno modificado" con el anhídrido se entiende un copolímero de etileno y del anhídrido, o bien un homopolímero o copolímero de etileno injertado con el
5 anhídrido.

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

- una unidad de repetición derivada del etileno,
- una unidad de repetición derivada del anhídrido, y
10 opcionalmente

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

Los copolímeros de etileno y de anhídrido pueden comprender de 0.3% a 20% en peso del anhídrido definido anteriormente y, cuando está presente el comonómero correspondiente, de 20% a 30% en peso de alfa-olefina. La
20 unidad repetitiva derivada de etileno puede representar desde aproximadamente 20%, 40% o 50% hasta aproximadamente 70%, 80%, 90% o 95% en peso del copolímero.

Los homopolímeros (o copolímeros) de etileno injertados se preparan haciendo reaccionar un (co)polímero de etileno ya
25 formado con el compuesto a injertar mediante calentamiento,

con o sin un catalizador generador de radicales libres (como un peróxido orgánico) y en la presencia o ausencia de solvente.

Ninguno de los átomos constituyentes del radical
5 injertado, a menudo añadido mediante una reacción radical, se incorpora a la cadena principal del (co)polímero de etileno. El radical injertado está conectado, como grupo pendiente, a ciertas unidades de repetición de la cadena principal del (co)polímero.

10 El polímero de etileno que se injerta con el anhídrido es un homopolímero o un copolímero. Tal copolímero es, por ejemplo, un copolímero aleatorio que comprende, además de la unidad de repetición derivada del etileno, una unidad de repetición derivada de una alfa-olefina como se definió
15 anteriormente.

De acuerdo con una primera modalidad variante, la poliolefina (P) incluida en al menos una de las composiciones (b) y (c) es un (PE), preferiblemente un (LDPE).

De acuerdo con una segunda variante de implementación,
20 la poliolefina (P) incluida en al menos una de las composiciones (b) y (c) es una (PE) injertada con anhídrido maleico, preferiblemente un (LLDPE) injertado con anhídrido maleico.

Muchos polietilenos modificados con anhídrido maleico
25 están disponibles comercialmente.

Se puede mencionar Bynel® 4206 vendido por DuPont, que es un LLDPE modificado con anhídrido maleico, o incluso Orevac® 18360 vendido por Arkema y Bynel® 41E865 de DuPont, ambos LLDPE injertados con anhídrido maleico.

- 5 De acuerdo con una variante preferida, el polietileno modificado incluido en las composiciones (b) y (c) es un homopolímero o copolímero de etileno injertado.

Compuesto de elastómero (EL):

- El compuesto elastomérico (EL) se elige entre un
10 copolímero de etileno y propileno (EL1) y un copolímero en bloque de estireno (EL2) que comprende al menos un bloque de elastómero.

- De acuerdo con una 1ª modalidad, el compuesto elastomérico (EL) es un copolímero de etileno y de propileno
15 (EL1).

- Los copolímeros de etileno y propileno (también conocido como caucho de etileno propileno) forman una clase de cauchos sintéticos usados en los campos de los motores de vehículos de motor, cableado eléctrico y construcción. Se preparan
20 mediante polimerización de etileno y propileno en solución en un solvente orgánico (como hexano) en la presencia de un catalizador Ziegler-Natta. El contenido de etileno en peso se encuentra normalmente entre 40% y 65% en peso, sobre la base del peso total de los monómeros usados. Los copolímeros de
25 etileno y propileno también están ampliamente disponibles en

el comercio.

De acuerdo con una variante ventajosa de esta la modalidad, al menos una de las composiciones constituyentes (b) y (c) de las capas de unión B y C comprende, y
5 preferiblemente consiste esencialmente de:

- de 50% a 85% en peso de (PE) injertado con anhídrido maleico, preferiblemente de 50% a 70%; y
- del 15% al 50% en peso de (EL1), preferiblemente del 30% al 50%, incluso más preferiblemente del 35% al 45%.

10 El (LLDPE) injertado con anhídrido maleico es más particularmente preferido como (PE) en el caso de esta variante.

Esta mezcla también está disponible comercialmente. Se puede mencionar el producto Admer™ AT1955E disponible de
15 Mitsui Chemicals, que es una composición que consiste esencialmente de aproximadamente 55% -60% en peso de LLDPE injertado con anhídrido maleico y 40% -45% en peso de caucho de etileno propileno.

De acuerdo con una segunda modalidad, el compuesto
20 elastomérico (EL) es un copolímero en bloque de estireno (EL2) que comprende al menos un bloque de elastómero.

Tal copolímero en bloques de estireno es como se definió anteriormente para la composición de HMPSA constituyente (a) de la capa adhesiva A, y se proporciona, de acuerdo con una
25 variante preferida de la invención, en forma de una

composición de dibloques y tribloques que es en sí mismo como se definió anteriormente para la composición (a1), y que puede ser idéntica o diferente a (a1).

De acuerdo con una variante ventajosa de esta segunda
5 modalidad, al menos una de las composiciones constituyentes (b) y (c) de las capas de unión B y C comprende, y preferiblemente consiste esencialmente de:

- del 70% al 98% en peso de (PE), preferiblemente del 80% al 97%; y
- 10 - del 2% al 30% en peso de (EL2), preferiblemente del 3% al 20%.

(LDPE) es más particularmente preferido como (PE) en el caso de esta variante.

De acuerdo con una variante preferida de la invención,
15 el copolímero en bloques de estireno (EL2) está incluido en una composición de HMPSA que también comprende una o más resinas adhesivas y que es en sí mismo como se definió anteriormente para la composición de HMPSA (a), y que puede ser idéntica o diferente a (a).

20 Preferiblemente, el copolímero en bloques de estireno (EL2) se incluye en una composición de HMPSA que es idéntica a la composición constituyente de HMPSA (a) de la capa adhesiva A.

De acuerdo una variante igualmente preferida, las
25 composiciones (b) y (c) de las capas B y C son idénticas.

Descripción de la composición constituyente de las capas**D y E:**

La capa adhesiva A permite, mediante las capas de unión B y C, asegurar la unión entre una capa complejable fina D y una capa sellable fina y divisible E.

La capa complejable puede ser complejada (o laminada) con otras capas para la preparación del empaque, por ejemplo, con una capa rígida para preparar el receptáculo.

La capa sellable y divisible asegura, en la periferia a lo largo de la cual se une el receptáculo mediante soldadura al sello, la primera abertura del empaque, por medio de una zona debilitada divisible. Después de abrirse, la zona debilitada revela:

- la capa adhesiva madre en la tira de sellado y/o en la tira del receptáculo que estaban en contacto en el empaque cerrado, y/o

- 2 capas adhesivas secundarias resultantes de la rotura de la capa adhesiva madre y ubicadas en la tira de sellado y/o en la tira receptáculo.

El material que se puede usar para constituir las 2 capas D y E es generalmente un polímero termoplástico (idéntico o diferente para las 2 capas) como:

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

- poliamida (PA),
- tereftalato de polietileno (PET), o bien
- un copolímero a base de etileno, por ejemplo, un copolímero injertado con anhídrido maleico, un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) o un copolímero de etileno y de un acrilato de alquilo, tales como acrilato de metilo (EMA) o acrilato de butilo (EBA),
- poliestireno (PS),
- 10 - cloruro de polivinilo (PVC),
- fluoruro de polivinilideno (PVDF),
- un polímero de ácido láctico (PLA), o
- un polihidroxialcanoato (PHA).

Para constituir las 2 capas D y E, se usa
15 preferiblemente un material poliolefínico, y más particularmente PE, e incluso más preferiblemente un PE de baja densidad (también denominado Polietileno de Baja Densidad o LDPE).

El espesor de la capa A incluida en la película de
20 múltiples capas de acuerdo la invención puede oscilar entre 7 y 50 μm , preferiblemente entre 8 y 25 μm , incluso más preferiblemente entre 10 y 20 μm .

El espesor de las capas de unión B y C incluidas en la película de múltiples capas es, por su parte, generalmente
25 entre 1 y 10 μm , y preferiblemente entre 2 y 8 μm .

El espesor de las 2 capas D y E, y también de las otras capas usadas opcionalmente en la película de múltiples capas de acuerdo la invención, puede variar dentro de un amplio intervalo de 5 a 150 μm .

5 De acuerdo una variante de implementación, la película de múltiples capas de acuerdo con la invención es una película que comprende 5 capas formadas por la capa adhesiva A, las 2 capas intermedias B y C y las 2 capas externas D y E, de acuerdo con la secuencia D/B/A/C/E en donde el signo
10 “/” significa que las caras de las capas en cuestión están en contacto.

De acuerdo otra variante de implementación, la película de múltiples capas de acuerdo con la invención comprende, además de las 5 capas A, B, C, D y E, otras capas delgadas
15 necesarias para la producción del empaque, como, por ejemplo:

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

Los materiales que se pueden usar para formar tales capas pueden ser idénticos o diferentes y generalmente comprenden polímeros termoplásticos que se pueden elegir entre los polímeros mencionados anteriormente para las capas
25 D y E.

De acuerdo con una variante de implementación más preferida, la película de múltiples capas de acuerdo con la invención es una película de 7 capas que consiste en:

- la capa adhesiva A,
- 5 - las 2 capas intermedias B y C, de las cuales al menos la capa B consiste en 50% a 85% en peso de (PE) injertado con el anhídrido como se definió anteriormente, y de 15% a 50% en peso de copolímero de etileno y de propileno (EL1);
- una capa BO que consiste en EVOH con efecto barrera al
- 10 oxígeno;
- una tercera capa intermedia B', cuya composición es la definida para la composición (b), y preferiblemente idéntica a la de la capa B;
- una capa complejable fina D; y
- 15 - una capa sellable y divisible fina E;

De acuerdo con la secuencia D/B'/BO/B/A/C/E en la que el signo "/" significa que las caras de las capas en cuestión están en contacto.

Debido al contacto entre, por un lado, la capa BO y, por

20 otro lado, las capas B y B', la película de múltiples capas presenta una mejor cohesión, siendo especialmente adecuada para la producción de un envase resellable que haga posible conservar durante más tiempo los alimentos capaces de reaccionar por oxidación con el oxígeno atmosférico, como los

25 productos a base de carne.

La presente invención también se refiere a un proceso para producir la película de múltiples capas como se definió anteriormente, caracterizado en que comprende la coextrusión de la composición adhesiva sensible a presión de fusión en caliente (a), de las composiciones (b) y (c), y de los materiales constituyentes de las capas D y E.

Preferiblemente, las composiciones constituyentes y los materiales de las capas A, B, C, D y E se alimentan al dispositivo de coextrusión en forma de gránulos con un tamaño de entre 1 y 10 mm, preferiblemente entre 2 y 5 mm. Así, la composición adhesiva sensible a presión (a) usada en la película de múltiples capas de acuerdo con la invención permite, de manera particularmente ventajosa, asegurar tanto las propiedades requeridas para la película como la posibilidad de presentar la composición (a) en la forma de los gránulos antes mencionados. Las otras capas opcionalmente incluidas en la película de múltiples capas se pueden obtener incorporando en el dispositivo de coextrusión los materiales constituyentes correspondientes en forma de gránulos del mismo tamaño, o mediante un proceso de complejación de la película resultante directamente de la coextrusión, por ejemplo, usando un adhesivo a base de poliuretano.

La composición adhesiva (a) se puede preparar, en forma de gránulos, mediante simple mezcla en caliente de sus ingredientes, entre 150 y 200°C, preferiblemente a

aproximadamente 160°C, por medio de una extrusora de doble tornillo equipada con una herramienta para cortar el producto extruido a medida que sale del troquel.

Se prefiere más particularmente el proceso de
5 coextrusión por soplado de burbujas (también conocido como "coextrusión por moldeo por soplado"). De una manera conocida por las personas experimentadas en la técnica, este proceso comprende:

- la fusión, en extrusoras separadas, de las
10 composiciones y materiales constituyentes de las capas A, B, C, D y E, luego

- el paso de las corrientes correspondientes a través de un conjunto de matrices anulares y concéntricas, para formar una burbuja tubular que comprende varias capas, en el orden
15 correspondiente al deseado para la estructura final, entonces

- la expansión radial (en relación con la matriz anular) y el estiramiento (en la dirección axial) de la burbuja, luego

- el enfriamiento de la burbuja.

20 Las características geométricas de los troqueles, así como los parámetros del proceso, como el grado de expansión radial y la velocidad de estirado, se establecen para obtener el espesor deseado para las distintas capas constituyentes de la película de múltiples capas. Para una descripción más
25 detallada del proceso de coextrusión por soplado de burbujas,

se hace referencia en particular a la Solicitud de Patente Estadounidense 2013/0029553.

La presente invención también se refiere al uso de la película de múltiples capas descrita anteriormente, para
5 producir empaques resellables.

El uso para la producción de bandejas resellables es especialmente ventajoso y, de acuerdo con una modalidad especialmente preferida, para la fabricación de la película de sellado de estas bandejas.

10 Los ejemplos que siguen se dan simplemente a modo de ilustración de la invención y no deben interpretarse de ninguna manera con el fin de limitar el alcance de la misma.

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

Se prepara una composición que consiste, en % peso/peso,
15 por 59.5% de Kraton® D1113BT, 25% de Escorez® 1310 LC, 15% de Dercolyte® S115 y 0.5% de Irganox® 1010, en forma de gránulos con un diámetro de aproximadamente 4 mm, simplemente mezclando los ingredientes a 160°C mediante una extrusora de doble tornillo.

20 Se mide un MFI de 57 g/10 minutos.

Ejemplo B (referencia): película de tres capas D/A/E que consiste en una capa A de la composición del ejemplo A:

Esta película de tres capas se produce mediante un dispositivo a escala piloto de coextrusión por soplado de
25 burbujas de funcionamiento continuo, en el que se alimentan

las extrusoras del dispositivo 3 de la siguiente manera:

- uno se alimenta con la composición (a) del ejemplo A,
y
- los otros dos se alimentan con LDPE;

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

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

- como capa A, de una capa con un espesor de 15 μm que
10 consiste en la composición del ejemplo A,
- como capa complejable fina D, de una capa con un espesor de 25 μm que consiste en LDPE;
- como una capa fina E sellable y divisible, una capa con un espesor de 10 μm que también consiste en LDPE.

15 Entre los parámetros habitualmente establecidos, se puede hacer mención de un grado de expansión radial de la burbuja igual a 3, una velocidad de estirado de 7 m/minuto y un rendimiento total de 11 kg/hora.

La película de tres capas así obtenida tiene un espesor
20 total de 50 μm y una longitud de 50 m y se envasa en forma de bobina con una anchura de máquina de 250 mm.

Medición de la fuerza de primera apertura mediante desprendimiento en T a 23°C:

Se recorta una muestra en forma de hoja rectangular con
25 formato A4 (21 × 29.7 cm) de la película de tres capas así

obtenida.

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

- en un primer paso, sometido a un tratamiento
5 superficial corona (por medio de un plasma), luego

- en un segundo paso, complejado (es decir, laminado) sobre una película de PET de 23 μm de espesor mediante un adhesivo a base de solvente a base de poliuretano y usando un dispositivo de recubrimiento tipo barra Mayer.

10 A continuación, la hoja rectangular se coloca bajo presión durante 24 h.

A continuación, la hoja rectangular se pliega a lo largo de una línea situada en su centro y paralela al lado pequeño del rectángulo, lo que da lugar a que la capa E sellable y
15 partible se ponga en contacto consigo misma.

A continuación, se realiza un sellado parcial usando dos mordazas de sujeción de calentamiento a 130°C aplicadas a una presión de 6 bar durante 1 segundo, de modo que se obtengan zonas de sellado de forma rectangular (8 cm de longitud y 1
20 cm de ancho) dispuestas perpendicularmente a la línea de plegado. Cada zona sellada se corta para obtener una muestra de prueba de tracción en la que la zona sellada de 8 cm de longitud se extiende (hasta el de sus extremos que está opuesto a la línea de plegado) por 2 bandas de
25 aproximadamente 2 cm de longitud, dejadas libres y sin

sellado.

Estas dos bandas libres están unidas a dos dispositivos de sujeción (conocidos como mordazas) conectados respectivamente a una parte estacionaria y una parte móvil de un dispositivo de prueba de tracción, que se encuentran en un eje vertical. Este dispositivo de prueba de tracción es un dinamómetro.

Mientras que un mecanismo de accionamiento imparte una velocidad uniforme de 300 mm/minuto a la parte móvil, lo que da como resultado el desprendimiento de las 2 capas selladas, los extremos se mueven gradualmente a lo largo de un eje vertical con la formación de un ángulo de 180° . Un sensor de fuerza conectado a la parte móvil mide la fuerza soportada por la muestra de prueba así retenida. La medición se realiza en una habitación climatizada controlada mantenida a una temperatura de 23°C .

La fuerza obtenida se muestra en la tabla 1.

Medición de la fuerza de segunda apertura mediante desprendimiento en T a 23°C :

Las 2 partes de la muestra de prueba anterior, después de desprenderlas, se vuelven a colocar una frente a la otra y se ponen en contacto manualmente. A continuación, se someten a una presión ejercida por medio de un rodillo de 2 kg de peso, con el que se realiza un movimiento de vaivén en dirección paralela a la longitud de la muestra de prueba.

Se obtiene así una muestra de prueba de tracción de forma idéntica a la preparada para el ensayo de desprendimiento anterior, que luego se repite.

La fuerza obtenida se muestra en la tabla 1.

- 5 **Ejemplo 1:** película que comprende 5 capas D/B/A/C/E con la capa A que consiste en la composición del ejemplo A y las capas B y C que consisten de Admer™ AT1955E:

Se repite el Ejemplo B modificando el proceso de coextrusión para añadir a la película de tres capas 2 capas B
10 y C que tienen el mismo grosor de 5 μm y la misma composición, es decir, el producto Admer™ AT1955E como se muestra en la tabla 1.

Se obtiene una película de 5 capas con un espesor total igual a 60 μm .

- 15 Las fuerzas de 1ª apertura y 2ª apertura se muestran en la tabla 1.

- Ejemplo 2:** película que comprende 5 capas D/B/A/C/E con la capa A que consiste en la composición del ejemplo A y las capas B y C que consisten en un 95% de LDPE y un 5% de la
20 composición del ejemplo A:

Se repite el ejemplo 1 modificando el proceso de coextrusión para añadir a la película de tres capas 2 capas B y C que tienen el mismo espesor de 5 μm y la misma composición. La composición consiste (en peso) de 95% de
25 LDPE y de 5% de la composición del ejemplo A. La

composición de las 2 capas B y C se obtiene alimentando las correspondientes extrusoras con la cantidad adecuada de granulado de LDPE y granulado de la composición del ejemplo A.

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

Ejemplos 3-5: película que comprende 5 capas D/B/A/C/E con la capa A que consiste en la composición del ejemplo A y las capas B y C que consisten de LDPE y de la composición del ejemplo A:

Se repite el ejemplo 2 usando como material constituyente de las 2 capas de unión B y C el indicado en la tabla 1.

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

Los resultados de las fuerzas de 1ª apertura obtenidos para los ejemplos 1-5 son del mismo orden de magnitud que los obtenidos para el ejemplo B, y corresponden a una calidad de apertura del empaque resellable totalmente aceptable.

Los resultados obtenidos para la 2ª fuerza de apertura muestran un claro aumento en comparación con el ejemplo B, lo que indica significativamente una mejora en la calidad del resellado del empaque resellable, tras la 1ª apertura del mismo.

Tabla 1

	Ejemplo B	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Material constituyente de las 2 capas de unión B y C	No involucrado	Admer™ AT1955E	95% LDPE y 5% de composición del Ejemplo A	90% LDPE y 10% de composición del Ejemplo A	80% LDPE y 20% de composición del Ejemplo A	70% LDPE y 30% de composición del Ejemplo A
Fuerza de 1ª apertura (N/cm)	4.93	6.80	4.73	4.65	5.32	5.88
Fuerza de 2ª apertura (N/cm)	0.96	2.98	1.26	1.33	1.32	1.27

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.