(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 895 151**

(51) Int. CI.:

B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
B32B 27/24 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
B32B 27/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2016 PCT/EP2016/001145**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2017 WO17005360**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2016 E 16747725 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.09.2021 EP 3319797**

(54) Título: **Película polimérica multicapa y multipaquete fabricado con la misma**

(30) Prioridad:

07.07.2015 DE 102015008554

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.02.2022

(73) Titular/es:

KLÖCKNER PENTAPLAST GMBH (100.0%)
Industriestr. 3-5
56412 Heiligenroth, DE

(72) Inventor/es:

GARRIGA, JORDI;
QUILLAY, NICOLAS y
IBAÑEZ, CARLES

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

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 polimérica multicapa y multipaquete fabricado con la misma

La presente invención se refiere a una película polimérica multicapa de 3 a 10 capas y a un multipaquete que comprende de 2 a 40 contenedores, que se termoforma a partir de la película polimérica multicapa.

Los multipaquetes para productos alimenticios, tales como el yogur, pudín, mermelada o mantequilla, son conocidos en la técnica. Los multipaquetes habituales, que comprenden de 2 a 40 contenedores, o vasos, se termoforman a partir de una película de poliestireno de una sola capa, blanca o de color, coque tienen un grosor de 400 a 1200 µm. Típicamente, los contenedores de un multipaquete están dispuestos en un patrón de filas y columnas periódicas conectadas por tiras planas de película de poliestireno. Los respectivos productos alimenticios pueden llenarse en los contenedores de un multipaquete inmediatamente después del termoformado (en línea) o después del almacenamiento intermedio de los multipaquetes vacíos (fuera de línea). Posteriormente, el multipaquete, respectivamente los contenedores que contienen los productos alimenticios, se sellan con una película de tapa. A continuación, la película de la tapa y la superficie de las tiras contiguas de multipaquete que se extienden entre las filas y columnas de contenedores adyacentes reciben una incisión a una profundidad preestablecida utilizando un disco de corte o un medio similar para facilitar la separación manual de los contenedores individuales por parte de los consumidores finales. Tanto en la técnica como en la presente invención, dichas incisiones se denominan también "incisiones de ruptura".

Una película de polímero adecuada para la fabricación de multipaquetes debe ser termoformable y sellable y proporcionar una estabilidad mecánica y una barrera de difusión adecuadas para evitar daños mecánicos y conservar los productos alimenticios contenidos en los mismos durante un período de tiempo prolongado. Además, el material de la película no debe liberar sustancias nocivas al entrar en contacto directo con los productos alimenticios durante un período prolongado.

Los multipaquetes habituales se fabrican a partir de una película homogénea de una sola capa a base de poliestireno. El poliestireno ofrece propiedades térmicas y mecánicas adecuadas con una densidad favorable de 0,96 a 1,04 g/cm^3. Sin embargo, se sabe que el poliestireno tiene una baja barrera de difusión para el oxígeno y el vapor de agua, lo que en muchos casos puede afectar negativamente a los productos alimenticios almacenados en contenedores de poliestireno durante un periodo de tiempo prolongado.

Además, el poliestireno contiene hasta un 1 % en peso del monómero liposoluble estireno, que migra a los productos alimenticios y puede afectar negativamente a la salud humana (cf J.R. Withey "Quantitative Analysis of Styrene Monomer in Polystyrene and Foods Including Some Preliminary Studies of the Uptake and Pharmacodynamics of the Monomer in Rats" Environmental Health Perspectives, Vol. 17, pp. 125-133, 1976).

El documento WO 2014/067923 A1 divulga un artículo que es una botella o un vaso termoformado, preferentemente en forma de multipaquete o en forma de vaso individual, que comprende al menos una capa A de un material A de ácido poliláctico no espumado que comprende ácido poliláctico, y una capa B de un material B de ácido poliláctico espumado que comprende ácido poliláctico y que está sustancialmente libre de microesferas expandidas, donde el material A y/o el material B comprenden un modificador de impacto. Además de los modificadores de impacto en una cantidad de 0,01 a 30 % en peso, aditivos adicionales tales como partículas de talco o pigmentos de dióxido de titanio, pueden estar presentes en una cantidad de 0,1 a 15 % en peso en el material A y/o B, respectivamente como agente nucleante o pigmento. También se divulgan en la misma estructuras ABA.

Por lo tanto, existe la necesidad de una película de polímero que no suponga un riesgo para la salud, que sea adecuada para los multipaquetes y que proporcione una vida útil mejorada para los productos alimentarios.

En consecuencia, la presente invención tiene como objetivo proporcionar una película termoformable para la fabricación de multipaquetes con una barrera de difusión mejorada para el oxígeno y el vapor de agua en comparación con los multipaquetes convencionales hechos de poliestireno, junto con propiedades mecánicas adecuadas. En particular, la película inventiva, una vez termoformada, debe ser resistente a la flexión y al retorcimiento bajo carga mecánica, como ocurre durante el almacenamiento y el transporte de multipaquetes llenos de productos alimenticios, tales como el yogur. Además, el multipaquete inventivo debe proporcionar una fácil separación de los paquetes individuales, respectivamente los contenedores cuando están equipados con incisiones de ruptura. Este objetivo se consigue mediante una película polimérica multicapa de 3 a 10 capas, en la que

- una primera capa que consiste en 80 a 99,5 % en peso de poliéster y de 0,5 a 20 % en peso de aditivos, sobre el peso total de la primera capa, y que comprende poros;

- una segunda capa está unida a una primera superficie de la primera capa y conisiste en un 50 a 90 % en peso de poliéster y un 10 a 50 % en peso de aditivos, en los que un 1 a 30 % en peso de un primer aditivo se selecciona entre tiza, talco, mica, wollastonita, carbonato de calcio, bentonita, caolín, arcilla, óxido de titanio y mezclas de los mismos, en base al peso total de la segunda capa;

- el poliéster de la primera y la segunda capa, independientemente entre sí, se selecciona entre tereftalato de polietileno y poliésteres que consisten en i) 80 a 100 % en moles de un componente de residuo de diácido seleccionado entre ácido tereftálico, ácido dicarboxílico naftaleno, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido isoftálico y sus mezclas, y ii) 80 a 100 % en moles de un componente de residuo de diol seleccionado entre dioles que contienen de 2 a 10 átomos de carbono, en particular etilenglicol, y sus mezclas, y de 0 a 20 % en moles de un diol modificador seleccionado entre 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, propilenglicol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, basado en 100 % en moles de residuos de diácido y, respectivamente, 100 % en moles de residuos de diol;

- la película polimérica multicapa comprende una tercera capa unida a una segunda superficie de la primera capa opuesta a la segunda capa, la tercera capa que consiste en 90 a 99,5 % en peso de poliéster y un 0,5 a 10 % en peso de aditivos, basándose en el peso total de la tercera capa y la tercera capa no comprende un agente espumante ni partículas anorgánicas.

Las realizaciones ventajosas de la película inventiva se caracterizan porque:

- la película polimérica multicapa tiene una permeabilidad al oxígeno (tasa de transmisión de oxígeno OTR) de 1 a 40 cm^3 / (m^2-día-atm), medida según la norma DIN 53380-3;

- la película polimérica multicapa tiene una permeabilidad al vapor de agua (tasa de transmisión de vapor de agua WVTR) de 1 a 6 g / (m^2-día), medida según la norma DIN EN ISO 15106-2;

- la película polimérica multicapa tiene una tasa de transmisión de oxígeno de 1 a 10 cm^3 / (m^2-día-atm), de 1 a 5 cm^3 / (m^2-día-atm), de 3 a 7 cm^3 / (m^2-día-atm) o de 6 a 10 cm^3 / (m^2-día-atm), medida según la norma DIN 53380-3;

- la película polimérica multicapa tiene una permeabilidad al vapor de agua (tasa de transmisión de vapor de agua WVTR) de 1 a 3 g / (m^2-día), de 1 a 2 g / (m^2-día) o de 2 a 3 g / (m^2-día), medida según la norma DIN EN ISO 15106-2;

- la película de polímero multicapa tiene una rigidez a la flexión de 60 a 200 N-mm^2 por 1 mm de anchura de película, medida según la norma DIN 53350;

- la película de polímero multicapa tiene una rigidez a la flexión de 50 a 120 N-mm^2 por 1 mm de anchura de película, medida según la norma DIN 53350 con un espesor de película de 700 µm;

- la película polimérica multicapa tiene una rigidez a la flexión de 50 a 70 N-mm^2 , de 60 a 80 N-mm^2 , de 70 a 90 N-mm^2 , de 80 a 100 N-mm^2 , de 90 a 110 N-mm^2 o de 100 a 120 N-mm^2 por 1 mm de anchura de película, medida según la norma DIN 53350 con un espesor de película de 700 µm;

- la película polimérica multicapa tiene una rigidez a la flexión de 146-t^3 a 350-t^3 N/mm por 1 mm de anchura de película, en la que t es el grosor de la película polimérica multicapa en unidades de mm y la rigidez a la flexión se mide según la norma DIN 53350;

- la película polimérica multicapa tiene una rigidez a la flexión de 146-t^3 a 204-t^3 N/mm, de 175-t^3 a 233-t^3 N/mm, de 204-t^3 a 262-t^3 N/mm, de 233-t^3 a 292-t^3 N/mm, de 262-t^3 a 321 -t^3 N/mm o de 292-t^3 a 350-t^3 N/mm por 1 mm de anchura de la película, en la que t es el grosor de la película polimérica multicapa en unidades de mm y la rigidez a la flexión se mide según la norma DIN 53350;

- la película polimérica multicapa tiene una densidad de 1 a 1,4 g/cm^3 ;

- la película polimérica multicapa tiene una densidad de 1 a 1,2 g/cm^3 , de 1,1 a 1,3 g/cm^3 o de 1,2 a 1,4 g/cm^3 ;

- la película de polímero multicapa se hace por coextrusión, en la que se superponen múltiples flujos de fusión y se extruyen a través de un troquel de hendidura de coextrusión;

- la primera capa se forma por extrusión o coextrusión de una composición de un molde plastificado que contiene un gas presurizado y los poros de la primera capa se generan mediante la expansión del gas presurizado;

- la primera capa se forma por extrusión o coextrusión de una composición de un molde plastificado que contiene un agente espumante y los poros de la primera capa se generan mediante la expansión de un gas creado por la volatilización del agente espumante;

- la primera capa está formada por un 80 a 99,5 % en peso de poliéster y un 0,5 a 20 % en peso de aditivos, sobre la base del peso total de la primera capa. Del 5 al 20 % en peso de aditivos, basados en el peso total de la primera capa, comprende poros y los aditivos se seleccionan entre auxiliares de procesamiento, estabilizadores térmicos, lubricantes, ceras, grasas, parafinas, aceite de soja epoxidado, modificadores poliméricos, polímeros a base de acrilato, polímeros a base de butilmetacrilato, polímeros a base de metacrilato-butil-estireno, polímeros a base de metacrilato-butadieno-estireno, polímeros a base de metilmetacrilato-butadieno-estireno, tintes y pigmentos, fungicidas, estabilizadores UV, agentes de protección contra el fuego y fragancias;

- la película de polímero multicapa no se estira;

- la película polimérica multicapa se estira en una primera dirección o en una primera y segunda dirección con una relación de estiramiento de 1,01 a 1,5 en la primera y/o segunda dirección independientemente una de otra;

- la primera capa no se estira;

- la primera capa se estira en una primera dirección o en una primera y segunda dirección con una relación de estiramiento de 1,01 a 1,5 en la primera y/o segunda dirección independientemente una de otra;

- la primera capa consiste en 80 a 99,5 % en peso de poliéster y de 0,5 a 20 % en peso de aditivos, sobre el peso total de la primera capa, comprende poros y tiene un módulo elástico de 700 a 2000 N/mm^2, cuando se prepara como película monocapa en las mismas condiciones que la película polimérica multicapa;

- la segunda capa está unida a una primera superficie de la primera capa y consiste en 50 a 90 % en peso de poliéster y un 10 a 50 % en peso de aditivos, en los que el 1 a 30 % en peso de un primer aditivo se selecciona entre tiza, talco, mica, wollastonita, carbonato de calcio, bentonita, caolín, arcilla, óxido de titanio y mezclas de los mismos, basándose en el peso total de la segunda capa y otros aditivos se seleccionan entre auxiliares de procesamiento estabilizadores térmicos, lubricantes, ceras, grasas, parafinas, aceite de soja epoxidado, modificadores poliméricos, polímeros a base de acrilato, polímeros a base de butilmetacrilato, polímeros a base de metacrilato-butil-estireno, polímeros a base de metacrilato-butadieno-estireno, polímeros a base de metilmetacrilato-butadieno-estireno, colorantes y pigmentos, fungicidas, estabilizadores UV, agentes de protección contra el fuego y fragancias;

- la segunda capa está unida a una primera superficie de la primera capa y consiste en 50 a 90 % en peso de poliéster y un 10 a 50 % en peso de aditivos, en los que el 1 a 30 % en peso de un primer aditivo se selecciona entre tiza, talco, mica, wollastonita carbonato cálcico, bentonita, caolín, arcilla, óxido de titanio y sus mezclas, en base al peso total de la segunda capa y tiene un módulo elástico de 1800 a 3200 N/mm^2, cuando se prepara como película monocapa en las mismas condiciones que la película polimérica multicapa;

- la primera capa tiene un módulo elástico de 700 a 1000 N/mm^2, de 800 a 1200 N/mm^2, de 1000 a 1400 N/mm^2, de 1200 a 1600 N/mm^2, de 1400 a 1800 N/mm^2 o de 1600 a 2000 N/mm^2, cuando se prepara como película monocapa en las mismas condiciones que la película polimérica multicapa;

- la segunda capa tiene un módulo elástico de 1800 a 2200 N/mm^2, de 2000 a 2400 N/mm^2, de 2200 a 2600 N/mm^2, de 2400 a 2800 N/mm^2, de 2600 a 3000 N/mm^2 o de 2800 a 3200 N/mm^2, cuando se prepara como película monocapa en las mismas condiciones que la película polimérica multicapa;

- la película polimérica multicapa tiene un espesor de 400 a 1200 µm;

- la película polimérica multicapa tiene un espesor de 400 a 800 µm, de 600 a 1000 µm o de 800 a 1200 µm;

- la relación entre el grosor T1 de la primera capa y el grosor T2 de la segunda capa está en el intervalo de 0,5 a 4, es decir, $0,5 \leq T1 / T2 \leq 4$;

- la relación entre el grosor T1 de la primera capa y el grosor T2 de la segunda capa está en el intervalo de 0,5 a 2, es decir, $0,5 \leq T1 / T2 \leq 2$;

- la relación entre el grosor T1 de la primera capa y el grosor T2 de la segunda capa está en el intervalo de 1 a 2, es decir, $1 \leq T1 / T2 \leq 2$;

- la relación entre el grosor T1 de la primera capa y el grosor T2 de la segunda capa está en el intervalo de 1,5 a 2,5, es decir, $1,5 \leq T1 / T2 \leq 2,5$;

- la relación entre el grosor T1 de la primera capa y el grosor T2 de la segunda capa está en el intervalo de 2 a 3, es decir, $2 \leq T1 / T2 \leq 3$;

- la relación entre el grosor T1 de la primera capa y el grosor T2 de la segunda capa está en el intervalo de 2,5 a 3,5, es decir, 2,5 ≤ T1/ T2 ≤ 3,5 ;

- la relación entre el grosor T1 de la primera capa y el grosor T2 de la segunda capa está en el intervalo de 3 a 4, es decir, 3 ≤ T1 / T2 ≤ 4 ;

- la relación entre el grosor T1 de la primera capa y el grosor T2 de la segunda capa está en el intervalo de 0,5 a 0,9, es decir, 0,5 ≤ T1/ T2 ≤ 0,9 ;

- la primera capa comprende poros y tiene una densidad de 0,8 a 1,1 g/cm^3, cuando se prepara como película monocapa en las mismas condiciones que la película polimérica multicapa;

- la primera capa comprende poros y tiene una densidad de 0,8 a 1 g/cm^3 o de 0,9 a 1,1 g/cm^3, cuando se prepara como película monocapa en las mismas condiciones que la película polimérica multicapa;

- la segunda capa tiene una densidad de 1,3 a 1,5 g/cm^3, cuando se prepara como película monocapa en las mismas condiciones que la película polimérica multicapa;

- la segunda capa tiene una densidad de 1,3 a 1,4 g/cm^3 o de 1,4 a 1,5 g/cm^3, cuando se prepara como película monocapa en las mismas condiciones que la película polimérica multicapa;

- la primera capa comprende del 8 al 19,9 % en peso de polietileno y del 0,1 al 2 % en peso de vinil acetato de etileno, sobre el peso total de la primera capa;

- la segunda capa comprende del 8 al 24 % en peso de polietileno y del 0,1 al 2 % en peso de vinil acetato de etileno, sobre el peso total de la segunda capa;

- la primera capa comprende del 0,01 al 1 % en peso de un agente espumante, basado en el peso total de la primera capa;

- el agente espumante se selecciona entre el dióxido de carbono, hidrogenocarbonato de sodio y ácido cítrico, nitrógeno, azodicarbonamida, oxi-bis-bencenosulfonilhidrazida, sulfonilhidrazida de tolueno, sulfonilhidrazida de benceno, sulfonilsemicarbazida de tolueno, 5-feniltetrazol, di-nitroso pentametileno tetramina y sus mezclas;

- la segunda capa comprende del 1 al 30 % en peso de un aditivo seleccionado entre tiza, talco, mica, wollastonita, carbonato cálcico, bentonita, caolín, arcilla, óxido de titanio y mezclas de los mismos, en base al peso total de la segunda capa; dicho aditivo consiste en partículas que tienen un tamaño inferior a 60 µm, de 0,01 a 50 µm, de 0,01 a 40 µm, de 0,01 a 30 µm o de 1 a 50 µm;

- la segunda capa comprende del 1 al 8 % en peso, del 6 al 10 % en peso, del 8 al 12 % en peso, del 10 al 14 % en peso, del 12 al 16 % en peso, del 14 al 18 % en peso, del 16 al 20 % en peso, del 18 al 22 % en peso, del 20 al 24 % en peso, del 22 al 26 % en peso 24 a 28 % en peso o 26 a 30 % en peso de un aditivo seleccionado entre tiza, talco, mica, wollastonita, carbonato de calcio, bentonita, caolín, arcilla, óxido de titanio y mezclas de los mismos, sobre el peso total de la segunda capa;

- la película de polímero multicapa consiste en 3 capas;

- la película de polímero multicapa consiste en 4 capas;

- la película polimérica multicapa comprende una cuarta capa unida a una superficie de la segunda capa opuesta a la primera, la cuarta capa comprende del 90 al 99,5 % en peso de poliéster y del 0,5 al 10 % en peso de aditivos, basándose en el peso total de la cuarta capa;

- la película polimérica multicapa comprende una cuarta capa unida a una superficie de la segunda capa opuesta a la primera, la cuarta capa comprende del 90 al 99,5 % en peso de poliéster y del 0,5 al 10 % en peso de aditivos, basándose en el peso total de la cuarta capa, y la cuarta capa no comprende un agente espumante;

- la película polimérica multicapa comprende una cuarta capa unida a una superficie de la segunda capa opuesta a la primera capa, la cuarta capa comprende del 90 al 99,5 % en peso de poliéster y del 0,5 al 10 % en peso de aditivos, basándose en el peso total de la cuarta capa, y la cuarta capa no comprende partículas anorgánicas;

- los uno o más poliésteres de la tercera y cuarta capa, independientemente unos de otros, se seleccionan entre el tereftalato de polietileno y los poliésteres que consisten en i) 80 a 100 % en moles de un componente

de residuo de diol seleccionado entre el ácido tereftálico, el ácido dicarboxílico naftaleno, el ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, el ácido isoftálico y sus mezclas, y ii) 80 a 100 % en moles de un componente de residuo de diol seleccionado entre dioles que contienen de 2 a 10 átomos de carbono en particular el etilenglicol, y sus mezclas, y de 0 a 20 % en moles de un diol modificador seleccionado entre 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, propilenglicol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, basado en 100 % en moles de residuos de diácido y, respectivamente, 100 % en moles de residuos de diol;

- la tercera capa tiene un espesor de 4 a 60 µm;
- la tercera capa tiene un grosor de 4 a 20 µm, 10 a 30 µm, 20 a 40 µm, 30 a 50 µm o 40 a 60 µm; y/o
- la cuarta capa tiene un espesor de 4 a 60 µm.

A lo largo de la presente invención -a menos que se indique explícitamente lo contrario- el término " % en peso" se refiere al peso total de la capa de la película considerada, por ejemplo, al peso total de la primera, segunda, tercera o cuarta capa de la película polimérica multicapa inventiva, en la que el peso total de la capa de la película considerada representa el 100 % en peso. La cantidad de un componente en una de las capas de la película en unidades de " % en peso" corresponde a la cantidad de este componente en la composición de moldeo utilizada para la extrusión de la capa de película, en relación con el peso total de la composición de moldeo.

Además, la presente invención tiene como objetivo proporcionar un multipaquete que tenga una barrera de difusión mejorada para el oxígeno y una barrera de difusión adecuada para el vapor de agua en comparación con los multipaquetes convencionales hechos de poliestireno, junto con unas propiedades mecánicas adecuadas. En particular, el multipaquete debe ser resistente a la flexión y a la deformación bajo cargas mecánicas que se producen, por ejemplo, cuando se apilan veinte o más multipaquetes llenos de productos alimenticios, tales como mermelada o yogur. Además, el multipaquete inventivo debe proporcionar una fácil separación de los paquetes individuales, respectivamente los contenedores cuando están equipados con incisiones adecuadas.

Este objetivo se consigue mediante un multipaquete que comprende de 2 a 40 contenedores, en el que el multipaquete está termoformado a partir de la película multicapa inventiva como se ha descrito anteriormente y en el que la primera capa o la tercera capa de la película polimérica multicapa constituyen una superficie superior del multipaquete que tiene porciones cóncavas.

Una realización ventajosa del multipaquete inventivo se caracteriza porque el multipaquete comprende de 1 a 40 incisiones de ruptura que se extienden desde la superficie superior del multipaquete en la película de polímero multicapa hasta una profundidad D, donde $D1 \leq D \leq D2$, D1 se extiende hasta el 80 % del espesor de la primera capa y D2 se extiende hasta el 50 % del espesor de la segunda capa.

Las incisiones de ruptura pueden aplicarse después de que el multipaquete termoformado haya sido llenado con productos y sellado con una película de tapa. Por lo tanto, el multipaquete de la presente invención también puede comprender una película de tapa sellada en tiras planas contiguas del multipaquete que se extienden entre filas y columnas de contenedores adyacentes. Preferentemente, dicha película de tapa consiste en una película de polímero monocapa o multicapa sellable dotada de un revestimiento metálico y de una o más capas de impresión.

La película polimérica multicapa inventiva se prepara mediante procedimientos conocidos, tales como la coextrusión o el calandrado junto con la laminación. Del mismo modo, el multipaquete inventivo se fabrica utilizando equipos de termoformado convencionales y parámetros de procedimiento acordes con los de los multipaquetes fabricados con película de poliestireno.

La película polimérica multicapa inventiva puede consistir en dos o tres capas, es decir, la primera y la segunda capa más, opcionalmente, la tercera o la cuarta capa.

Cada una de las capas de la película polimérica multicapa inventiva proporciona una funcionalidad distinta como se explica a continuación.

La primera capa es porosa, tiene una densidad reducida en comparación con el tereftalato de polietileno normal y, por lo tanto, reduce la densidad y el peso globales de la película polimérica multicapa. Casualmente, la primera capa tiene un módulo elástico algo reducido y un mayor alargamiento a la rotura, lo que hace que la película polimérica multicapa sea más flexible y resistente a la flexión y a la tracción. Además, debido a su porosidad, la primera capa puede cortarse fácilmente y facilita la colocación de incisiones de ruptura.

La segunda capa, que preferentemente contiene un aditivo inorgánico particulado, tiene un módulo elástico elevado en comparación con el tereftalato de polietileno normal y confiere rigidez a la película polimérica multicapa. Además, la segunda capa es quebradiza y favorece la "capacidad de rupura" de los multipaquetes termoformados a partir de la película polimérica multicapa inventiva. El término "capacidad de ruptura" se refiere a la idoneidad de un multipaquete para la rotura inducida manualmente a lo largo de las incisiones de ruptura designadas.

Ajustando el grosor y las propiedades mecánicas, en particular el módulo elástico de la primera y la segunda capa, la rigidez a la flexión y, en conjunción con la profundidad de la incisión de ruptura, la capacidad de ruptura de la película de polímero multicapa puede ajustarse a los requisitos específicos de la aplicación para un multipaquete. Además, el grosor de la primera y la segunda capa también puede ajustarse para adaptar el grosor de la película de polímero multicapa a los requisitos específicos de una operación de termoformado de multipaquetes.

En una realización ventajosa de la película polimérica multicapa inventiva, la primera y/o segunda capa comprende una poliolefina o una poliamida, preferentemente en combinación con un compatibilizador como el vinil acetato de etileno para aumentar la barrera contra la difusión de oxígeno y vapor de agua. La poliolefina o la poliamida forman dominios en la matriz de poliéster de la primera y/o segunda capa y reducen la difusividad de las moléculas de O_2 y H_2O.

La tercera capa proporciona un acabado superficial liso y no poroso y aísla los productos alimenticios contenidos en un multipaquete de la primera capa de la película polimérica multicapa inventiva. Además, la tercera capa aumenta la rigidez a la flexión de la película polimérica multicapa.

La cuarta capa opcional mejora el aspecto visual de los multipaquetes termoformados a partir de la película polimérica multicapa inventiva. Preferentemente, la superficie exterior de la cuarta capa opuesta a la segunda capa tiene un acabado superficial brillante. Además, la cuarta capa puede comprender aditivos de color que, preferentemente, cumplen los requisitos para el empacado de alimentos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las Fig. 1-3 son esquemas de películas multicapa de la presente invención;

La Figura 4 muestra una vista en perspectiva de un multipaquete fabricado a partir de la película inventiva;

Las Fig. 5-8 muestran los detalles de las incisiones de ruptura en el multipaquete de la presente invención;

La Figura 9 muestra la geometría de la disposición para medir la rigidez a la flexión de la película inventiva.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La Fig. 1 muestra una película polimérica multicapa 10 no según la presente invención que comprende una primera capa 1 y una segunda capa 2.

La Fig. 2 muestra una película polimérica multicapa 11 según la presente invención que comprende una primera capa 1, una segunda capa 2 y una tercera capa 3.

La Fig. 3 muestra una película polimérica multicapa 13 según la presente invención que comprende una primera capa 1, una segunda capa 2, una tercera capa 3 y una cuarta capa 4.

La película polimérica multicapa inventiva puede consistir en tres capas, es decir, la primera y la segunda capa más la tercera. En particular, la película polimérica multicapa puede estar formada por las capas 1, 2 y 3 o por las capas 1, 2, 3 y 4.

La Fig. 4 muestra una vista en perspectiva de un multipaquete 30 ejemplar termoformado a partir de la película polimérica multicapa de la presente invención. El multipaquete 30 comprende seis contenedores 31. Preferentemente, los contenedores 31 están dispuestos en un patrón periódico de filas y columnas paralelas. Una superficie superior 32 del multipaquete 30 comprende porciones cóncavas, cuya forma corresponde a la forma de los contenedores 31. Preferentemente, la superficie superior 32 está formada por la primera capa o la tercera capa de la película polimérica multicapa de la presente invención. La superficie superior 32 del multipaquete 30 comprende además incisiones 33 y 34. Preferentemente, las incisiones 33 y 34 están situadas simétricamente a medio camino entre las filas y columnas adyacentes de los contenedores 31.

La Fig. 5 muestra esquemáticamente detalles de las incisiones 33 y 34 en la superficie superior 32 de un multipaquete termoformado a partir de una película según la presente invención, en la que dicha película comprende una primera capa 21 y una segunda capa 22, correspondientes a la capa 1 y, respectivamente, a la capa 2 de la Fig. 1.

En la Fig. 5 el espesor de la primera capa 21 se designa con el signo de referencia "T1". Las incisiones 33 y 34 se extienden desde la superficie superior 32 en la primera capa 21 hasta la profundidad D. Preferentemente, la profundidad D es igual o mayor que el 60 % de T1, es decir, $D \geq 0{,}6 \times T1$, y más preferentemente igual o mayor que el 80 % de T1, es decir, $D \geq 0{,}8 \times T1$.

De forma similar a la Fig. 5, la Fig. 6 muestra incisiones 33 y 34 con profundidad D en la superficie superior 32 de un multipaquete termoformado a partir de una película según la presente invención, en la que dicha película comprende una primera capa 21 y una segunda capa 22, correspondientes a la capa 1 y, respectivamente, a la capa 2 de la Fig. 1. Las capas 21 y 22 tienen un espesor T1 y, respectivamente, T2. Las incisiones 33 y 34 se extienden a través de la

primera capa 21 hacia la segunda capa 22, preferentemente hasta una profundidad D que corresponde a menos o igual al 50 % del espesor T2 de la segunda capa 22, es decir, $D \leq T1 + 0,5 \times T2$.

Con referencia a las Fig. 5 y 6, la profundidad D de las incisiones 33 y 34 está limitada preferentemente según la siguiente relación

$$0,6 \times T1 \leq D \leq T1 + 0,5 \times T2$$

y más preferentemente, según la relación

$$0,8 \times T1 \leq D \leq T1 + 0,5 \times T2$$

De forma similar a las Fig. 5 y 6, las Fig. 7 y 8 muestran incisiones 33 y 34 con profundidad D en la superficie superior 32 de un multipaquete termoformado a partir de una película según la presente invención, en la que dicha película comprende una primera capa 21, una segunda capa 22 y una tercera capa 23, correspondientes a la capa 1, respectivamente a la capa 2 y, respectivamente a la capa 3 de las Fig. 2 y 3. Las capas 21, 22 y 23 tienen un espesor T1, respectivamente T2 y, respectivamente T^3.

La Fig. 7 muestra las incisiones 33 y 34 que se extienden a través de la tercera capa 23 en la primera capa 21, preferentemente hasta una profundidad D que corresponde al menos al 60 % del espesor T1 de la primera capa 21, es decir, $D \geq T^3 + 0,6 \times T1$, y más preferentemente al menos al 80 % del espesor T1, es decir, $D \geq T^3 + 0,8 \times T1$.

La Fig. 8 muestra incisiones 33 y 34 que se extienden a través de la tercera y primera capa 23 y 21 en la segunda capa 22, preferentemente hasta una profundidad D que es menor o igual al 50 % del espesor T2 de la segunda capa 22, es decir, $D \leq T^3 + T1 + 0,5 \times T2$.

Con referencia a las Fig. 7 y 8, la profundidad D de las incisiones 33 y 34 está limitada preferentemente según la siguiente relación

$$T3 + 0,6 \times T1 \leq D \leq T3 + T1 + 0,5 \times T2$$

y más preferentemente, según la relación

$$T3 + 0,8 \times T1 \leq D \leq T3 + T1 + 0,5 \times T2$$

A pesar de no mostrarse en las Fig. 4, 5, 6, 7 y 8, el multipaquete 30 de la presente invención también puede comprender una película de tapa sellada sobre tiras planas contiguas del multipaquete 30 que se extienden entre filas y columnas de contenedores adyacentes. Preferentemente, dicha película de tapa consiste en una película de polímero monocapa o multicapa sellable dotada de un revestimiento metálico y de una o más capas de impresión. Independientemente de que el multipaquete 30 inventivo comprenda una película de tapa, se implementan los límites arriba indicados para la profundidad D de las incisiones a presión 33, 34 con respecto a la superficie superior 32 del multipaquete 30, formada por la primera capa 21 o la tercera capa 23 de la película polimérica multicapa inventiva.

La Fig. 9 muestra un esquema en perspectiva de la geometría para la medición de la rigidez a la flexión según la norma DIN 53350. Una muestra de película 10 que tiene una anchura W se fija en un extremo mediante una pinza 50. A la distancia L de la pinza 50, el extremo libre de la muestra de película 10 se desvía en una dirección perpendicular al plano nominal de la muestra de película definido por la pinza 50. En la presente invención la distancia L también se designa como longitud de flexión L.

La desviación perpendicular se designa con el signo de referencia "x" y el ángulo de desviación correspondiente con "φ", en el que $\varphi = \tan^{-1}(x/L)$. La deflexión de la lámina 10 se realiza mediante un actuador electrónico (no mostrado en la Fig. 9) equipado con una célula de carga y un transductor de posición para medir la fuerza de flexión y la correspondiente deflexión x. La rigidez a la flexión S se define como la relación entre el momento de flexión M y la curvatura κ, es decir, $S = M / \kappa$, siendo la curvatura κ la inversa del radio de flexión R, es decir, $\kappa = 1/R$. Para una desviación angular pequeña $\varphi \leq 7$ grados (es decir, $\varphi \leq 0,122$ radianes) la rigidez a la flexión S puede aproximarse según la fórmula $S = F\text{-}L^3 / (3\text{-}x)$, en la que F designa la fuerza de flexión.

En la presente invención, la rigidez a la flexión se mide preferentemente con un instrumento automatizado, tal como el 2-Point Bending Tester de Zwick Roell.

En la invención, la rigidez a la flexión S se indica en unidades físicas de [N-mm^2 por 1 mm de ancho de película]. La rigidez física a la flexión de una película que tenga una anchura de W en unidades de [mm] viene dada entonces por $W \times S$. En la literatura científica y técnica, también es habitual indicar la rigidez a la flexión S en unidades normalizadas de anchura de [N-mm]. La rigidez física a la flexión de una película que tiene una rigidez a la flexión normalizada en

anchura S y una anchura W en unidades de [mm], se calcula entonces como W × mm × Ŝ. Aparte de las diferentes unidades, los valores numéricos de la rigidez física a la flexión S [N-mm^2 por 1 mm de anchura de la película] y la rigidez a la flexión normalizada por la anchura S [N-mm] son idénticos.

EJEMPLO INVENTIVO

Se preparó una película de polímero de cuatro capas según la presente invención del tipo C/A/B/C utilizando tres extrusoras y un bloque de alimentación/matriz diseñado para la superposición de cuatro flujos de fusión. El grosor y la composición del material de las cuatro capas se indican a continuación.

Tabla 1: Composición de la película de ejemplo inventivo

Nº de capa / tipo	**Espesor de la capa†**	**Material de la capa**
3 / C	20 µm	96,5 % en peso de APET RAMAPET†† N180 / 0,5 % en peso de agente antibloqueo (cera + SiO_2 Sukano T dc S479) / 3 % en peso de lote madre color (PET + pigmento blanco)
1 / A	265 µm	97,5 % en peso de BPET‡ / 2 % en peso de lote madre blanco (25 % en peso de LDPE + 75 % en peso de TiO_2) / 0,5 % en peso de agente espumante ($NaHCO_3$ + ácido cítrico + agente nucleante)
2 / B	395 µm	68 % en peso de BPET‡ / 30 % en peso de lote madre de tiza (20 % en peso de PPH + 80 % en peso de $CaCO_3$ tamaño de partícula < 5 µm) / 2 % en peso de lote madre blanco (25 % en peso de LDPE + 75 % en peso de TiO_2)
4 / C	20 µm	96,5 % en peso de APET RAMAPET†† N180 / 0,5 % en peso de agente antibloqueo (cera + SiO_2 Sukano T dc S479) / 3 % en peso de lote madre color (PET + pigmento blanco)

† espesor nominal de la capa basado en la cantidad y densidad del material de la capa respectiva;
†† RAMAPET N180 que tiene una viscosidad intrínseca de 0,8 dl/g ;
‡ BPET que consiste en 85 % en peso de PET (50 % en peso de PET reciclado postconsumo + 50 % en peso de APET RAMAPET N180), 13 % en peso de LDPE con un flujo de fusión de 3 a 8 g/min y 2 % en peso de vinil acetato de etileno.

El espesor, la densidad, la rigidez a la flexión, la permeabilidad al oxígeno (OTR) y la permeabilidad al vapor de agua (WVTR) de la película polimérica de cuatro capas así obtenida se midieron según los procedimientos recitados en la Tabla 4 y se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 2: Propiedades de la película de ejemplo inventivo

espesor	695 µm
densidad	1,28 g-cm^{-3}
rigidez a la flexión	104,7 N-mm^2 por 1 mm de ancho
permeabilidad al oxígeno	7,4 cm^3 / (m^2-día-atm)
permeabilidad al vapor de agua	1,61 g / (m^2-día)

EJEMPLO COMPARATIVO

Se probó una película de poliestireno blanco disponible en el mercado para el termoformado de multipaquetes utilizando los mismos procedimientos y condiciones de medición que en el ejemplo inventivo. Para el espesor, la densidad, la permeabilidad al oxígeno y la permeabilidad al vapor de agua de la película de poliestireno blanco se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 3: Propiedades de la película de ejemplo comparativo

espesor	840 µm
densidad	1,09 g-cm^{-3}
rigidez a la flexión	141,7 N-mm^2 por 1 mm de ancho
permeabilidad al oxígeno	220,0 cm^3 / (m^2-día-atm)

permeabilidad al vapor de agua	3,80 g / (m^2-día)

La rigidez a la flexión S de una película que consiste en un material homogéneo es proporcional al módulo elástico E multiplicado por la tercera potencia del espesor de la película t, es decir, S ~ E-t^3. Para comparar la rigidez a la flexión de las películas del ejemplo inventivo y del comparativo sobre una base ajustada al espesor, respectivamente al material, la rigidez a la flexión de la película del ejemplo comparativo se multiplica por un factor de (695 µm / 840 µm)^3 = 0,57. En consecuencia, para la rigidez a la flexión ajustada al espesor de la película del ejemplo comparativo se obtiene un valor de 0,57×141,7 N-mm^2 = 80,26 N-mm^2 por 1 mm de anchura de la película. Así, la rigidez a la flexión ajustada al grosor del material del ejemplo de película inventiva es un 30 % mayor que la de la película de poliestireno comparativa.

Del mismo modo, para comparar la permeabilidad al oxígeno (OTR) y la permeabilidad al vapor de agua (WVTR) de los ejemplos de película inventiva y comparativa sobre una base ajustada de espesor/material, los valores respectivos del ejemplo de película comparativa se multiplican por un factor de 840 µm / 695 µm = 1,21. En consecuencia, para la película de poliestireno comparativa se obtienen valores ajustados de espesor/material de 265,9 cm^3 / (m^2-día-atm) para OTR y 4,59 g / (m^2-día) para WVTR. Estos valores son mayores por factores de 35,9 y, respectivamente 2,9 que el OTR y WVTR del ejemplo de película inventiva.

Los resultados anteriores muestran que la película inventiva tiene propiedades favorables en comparación con la película de poliestireno convencional.

PROCEDIMIENTOS DE MEDICIÓN

Las propiedades físicas de la película inventiva y los aditivos se miden de acuerdo con los siguientes procedimientos:

Tabla 4: Procedimientos de medición

Propiedad de la película	**Procedimiento**
Espesor total de la película	DIN 53370:2006
Espesor de la capa	Imágenes al microscopio óptico y electrónico de la sección de la película
Densidad	DIN EN ISO 1183:2005
Módulo elástico / Módulo de tracción	DIN EN ISO 527:2012
Rigidez a la flexión	DIN 53350 a una longitud de flexión de 100 mm utilizando una muestra de película de 160 mm de longitud y 30 mm de anchura.
Permeabilidad al oxígeno / Tasa de transmisión de oxígeno (OTR)	DIN 53380-3:1998
	a 23 °C y < 0,1 % de humedad relativa.
Permeabilidad al vapor de agua / Tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR)	DIN EN ISO 15106-2:2005
	a 38 °C y 90 % de humedad relativa.
Tamaño de las partículas de polvo, diámetro equivalente	Imágenes de microscopio electrónico de más de 1000 partículas en combinación con un análisis de imágenes basado en software; Dispersión de luz utilizando el analizador de distribución de tamaño de partículas por difracción láser Horiba LA-300 para tamaños de partículas de 0,01 a 5000 µm.
Viscosidad intrínseca	DIN EN ISO 1628-5:1998
Caudal de fusión	DIN EN ISO 1133.2012 a 190 °C utilizando una carga de 2,16 kg y una boquilla estándar que tiene un diámetro de 2,095 mm y una longitud de 8 mm.

En la Tabla 4 y a lo largo de la presente invención, el término "diámetro equivalente" designa el diámetro de una partícula esférica "equivalente" que tiene la misma composición química y la misma sección areal (imagen de microscopio electrónico) o intensidad de dispersión (difracción láser) que la partícula examinada. En la práctica, la sección areal o la intensidad de dispersión de cada partícula examinada (de forma irregular) se asigna a una partícula esférica que tiene un diámetro acorde con la señal medida.

Para obtener valores representativos de la densidad y el módulo elástico (módulo de tracción) de las capas individuales de la película multicapa inventiva, en particular la primera y la segunda capa, se prepararon películas homogéneas, es decir, películas de una sola capa, a partir del compuesto polimérico de la capa respectiva, utilizando los mismos ajustes de la máquina, como el par de la extrusora, la anchura de la hendidura de la extrusora, la altura de la hendidura de la extrusora y el perfil de temperatura que los utilizados para la fabricación de la película multicapa inventiva. La densidad y el módulo de tracción (módulo elástico) de una película de una sola capa preparada de esta manera se miden entonces según la norma DIN EN ISO 1183:2005 y, respectivamente, la norma DIN EN ISO 527:2012 y se asignan a la capa de una película multicapa inventiva preparada a partir del mismo compuesto bajo las mismas condiciones de procedimiento.

REIVINDICACIONES

1. Una película polimérica multicapa de 3 a 10 capas, **caracterizada porque**

- una primera capa que consiste en 80 a 99,5 % en peso de poliéster y de 0,5 a 20 % en peso de aditivos, sobre el peso total de la primera capa, y que comprende poros;
- una segunda capa está unida a una primera superficie de la primera capa y consiste en 50 a 90 % en peso de poliéster y 10 a 50 % en peso de aditivos que comprenden 1 a 30 % en peso de un primer aditivo seleccionado entre tiza, talco, mica, wollastonita, carbonato de calcio, bentonita, caolín, arcilla, óxido de titanio y mezclas de los mismos, en base al peso total de la segunda capa;
- el poliéster de la primera y la segunda capa, independientemente entre sí, se selecciona entre el tereftalato de polietileno y los poliésteres que consisten en i) 80 a 100 % en moles de un componente de residuo de diácido seleccionado entre ácido tereftálico, ácido dicarboxílico naftaleno, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido isoftálico y sus mezclas, y ii) 80 a 100 % en moles de un componente de residuo de diol seleccionado entre dioles que contienen de 2 a 10 átomos de carbono, en particular el etilenglicol, y sus mezclas, y de 0 a 20 % en moles de un diol modificador seleccionado entre 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, propilenglicol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, basado en 100 % en moles de residuos de diácido y, respectivamente, 100 % en moles de residuos de diol;
- la película polimérica multicapa comprende una tercera capa unida a una segunda superficie de la primera capa opuesta a la segunda capa, consistiendo la tercera capa en 90 a 99,5 % en peso de poliéster y un 0,5 a 10 % en peso de aditivos, basándose en el peso total de la tercera capa y la tercera capa no comprende un agente espumante ni partículas anorgánicas.

2. La película polimérica multicapa según la reivindicación 1, **caracterizada porque** la película polimérica multicapa tiene un espesor de 400 a 1200 µm.

3. La película polimérica multicapa según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** la película polimérica multicapa tiene una densidad de 1 a 1,4 g/cm^3.

4. La película polimérica multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la película polimérica multicapa tiene una rigidez a la flexión de 146-t^3 a 350-t^3 N/mm por 1 mm de anchura de película, en la que t es grosor de la película polimérica multicapa en unidades de mm y la rigidez a la flexión se mide según la norma DIN 53350.

5. La película polimérica multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** la relación entre el grosor T1 de la primera capa y el grosor T2 de la segunda capa está en el intervalo de 0,5 a 4, es decir, $0,5 \leq T1 / T2 \leq 4$.

6. La película polimérica multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la primera y la segunda capa, independientemente la una de la otra, comprenden del 8 al 24 % en peso de polietileno y del 0,1 al 2 % en peso de vinil acetato de etileno, basándose en el peso total de la primera y, respectivamente, de la segunda capa.

7. La película polimérica multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** la primera capa comprende del 0,01 al 1 % en peso de un agente espumante, basado en el peso total de la primera capa.

8. La película polimérica multicapa según la reivindicación 7, **caracterizada porque** el agente espumante se selecciona entre dióxido de carbono, hidrogenocarbonato de sodio y ácido cítrico, nitrógeno, azodicarbonamida, oxi-bis-bencenosulfonilhidrazida, tolueno sulfonilhidrazida, benceno sulfonilhidrazida, tolueno sulfonilsemicarbazida, 5-feniltetrazol, di-nitroso pentametileno tetramina y mezclas de los mismos.

9. La película polimérica multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** la película polimérica multicapa comprende una cuarta capa unida a una superficie de la segunda capa opuesta a la primera capa, comprendiendo la cuarta capa entre el 90 y el 99,5 % en peso de poliéster y entre el 0,5 y el 10 % en peso de aditivos, en base al peso total de la cuarta capa.

10. La película polimérica multicapa según la reivindicación 8 o 9, **caracterizada porque** la tercera capa tiene un espesor de 4 a 60 µm.

11. La película polimérica multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizada porque** la cuarta capa tiene un espesor de 4 a 60 µm.

12. Un multipaquete que comprende de 2 a 40 contenedores, caracterizado porque el multipaquete está termoformado a partir de la película polimérica multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y la primera capa o la tercera capa de la película polimérica multicapa constituyen una superficie superior del multipaquete que tiene porciones cóncavas.

13. El multipaquete según la reivindicación 12, caracterizado porque el multipaquete comprende de 1 a 40 incisiones de ruptura que se extienden desde la superficie superior del multipaquete hacia la película polimérica multicapa hasta una profundidad D, en la que D1 ≤ D ≤ D2, D1 se extiende hasta el 80 % del espesor de la primera capa y D2 se extiende hasta el 50 % del espesor de la segunda capa.

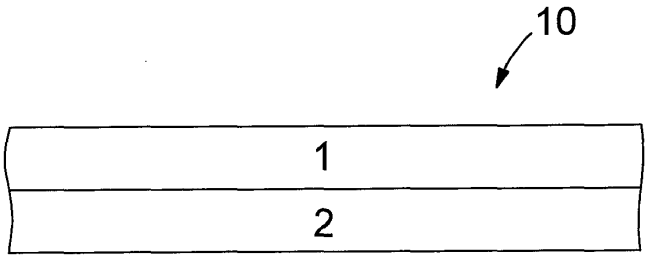


Fig. 1

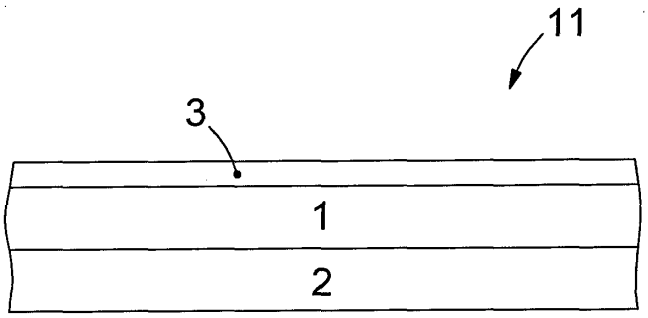


Fig. 2

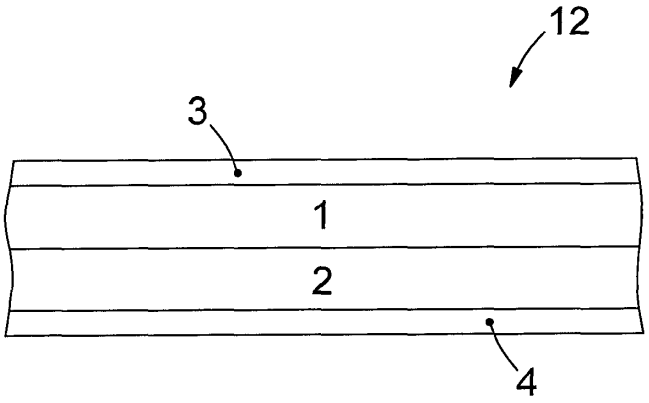


Fig. 3

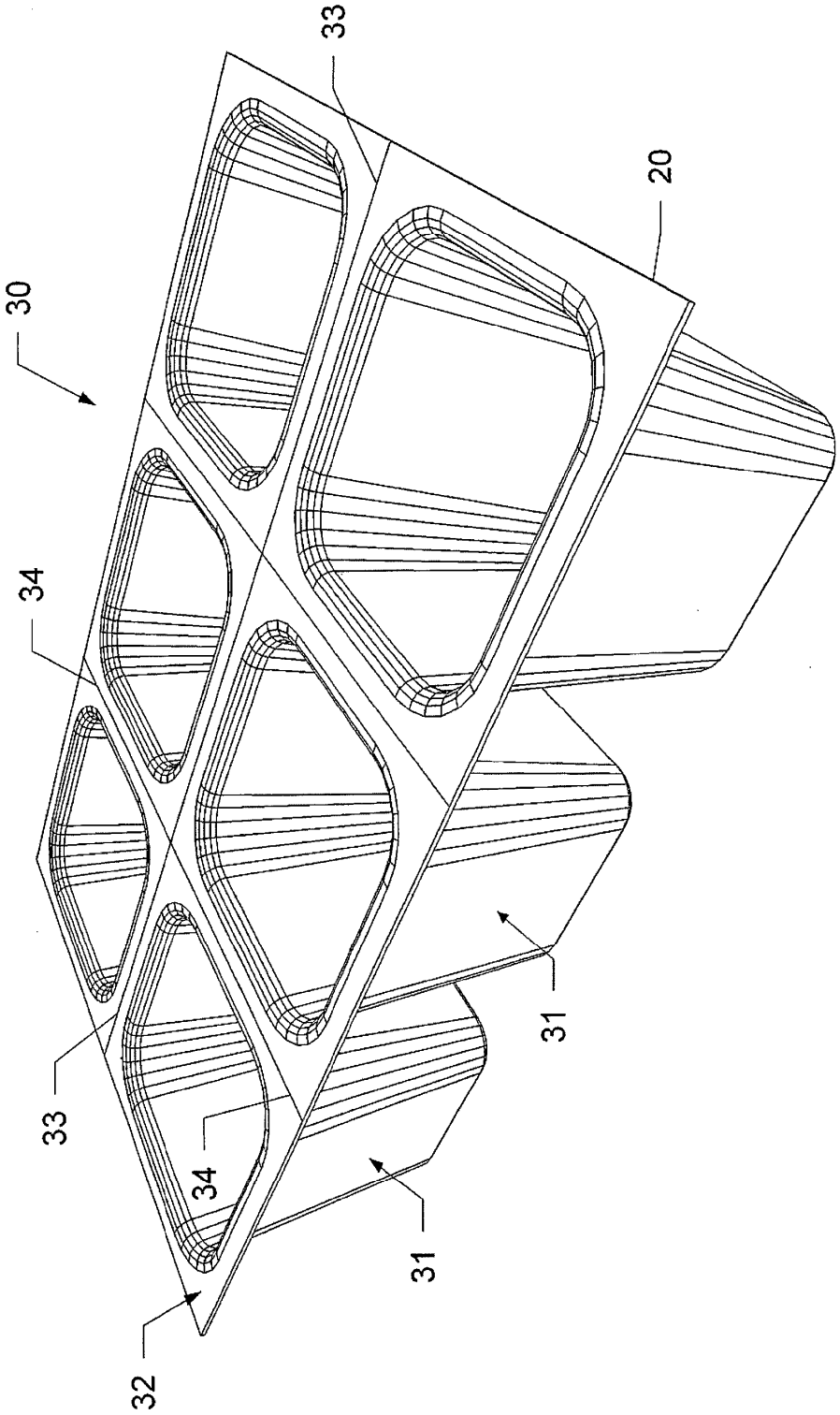


Fig. 4

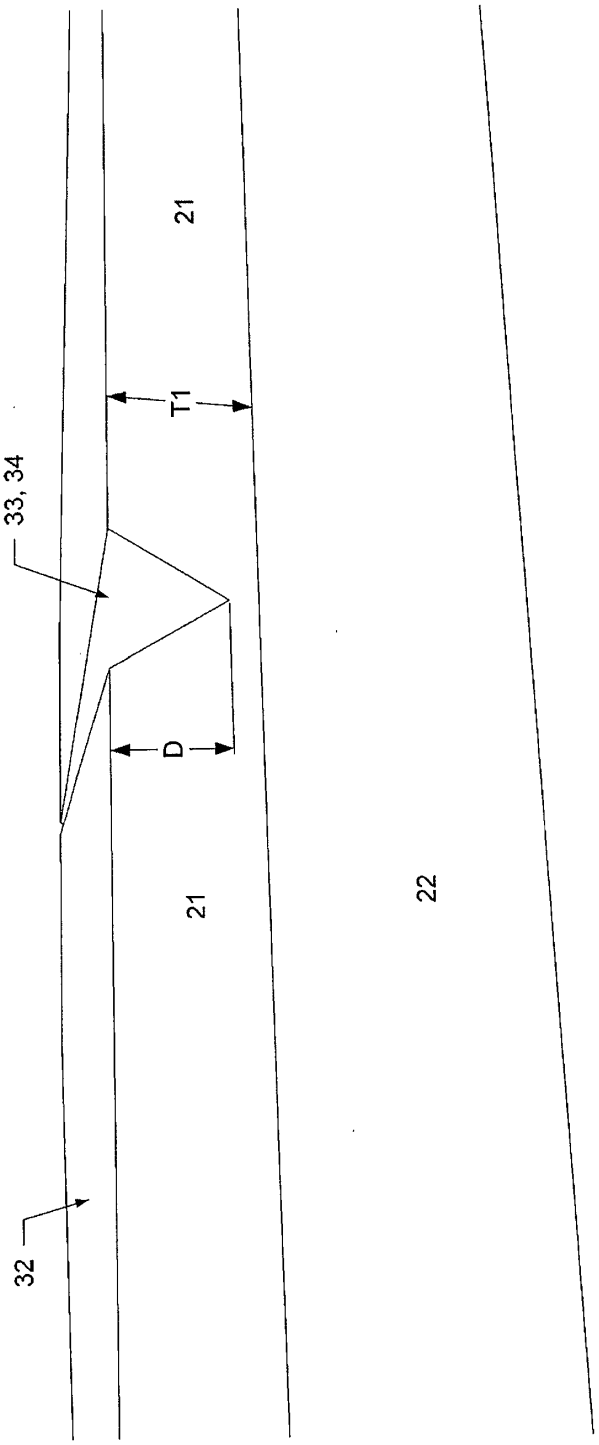


Fig. 5

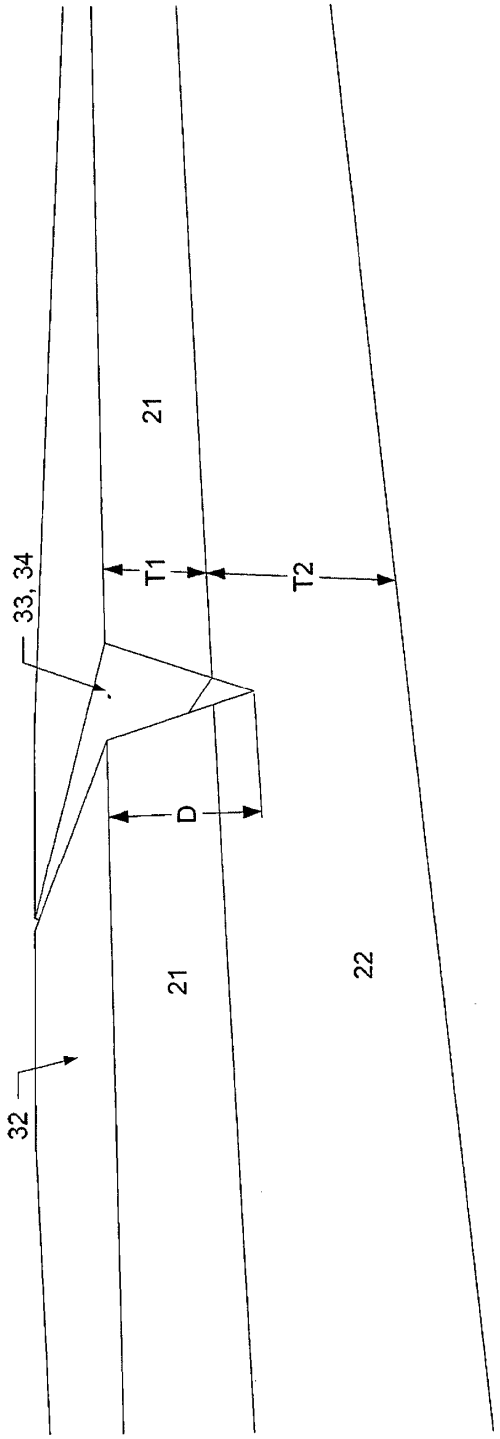


Fig. 6

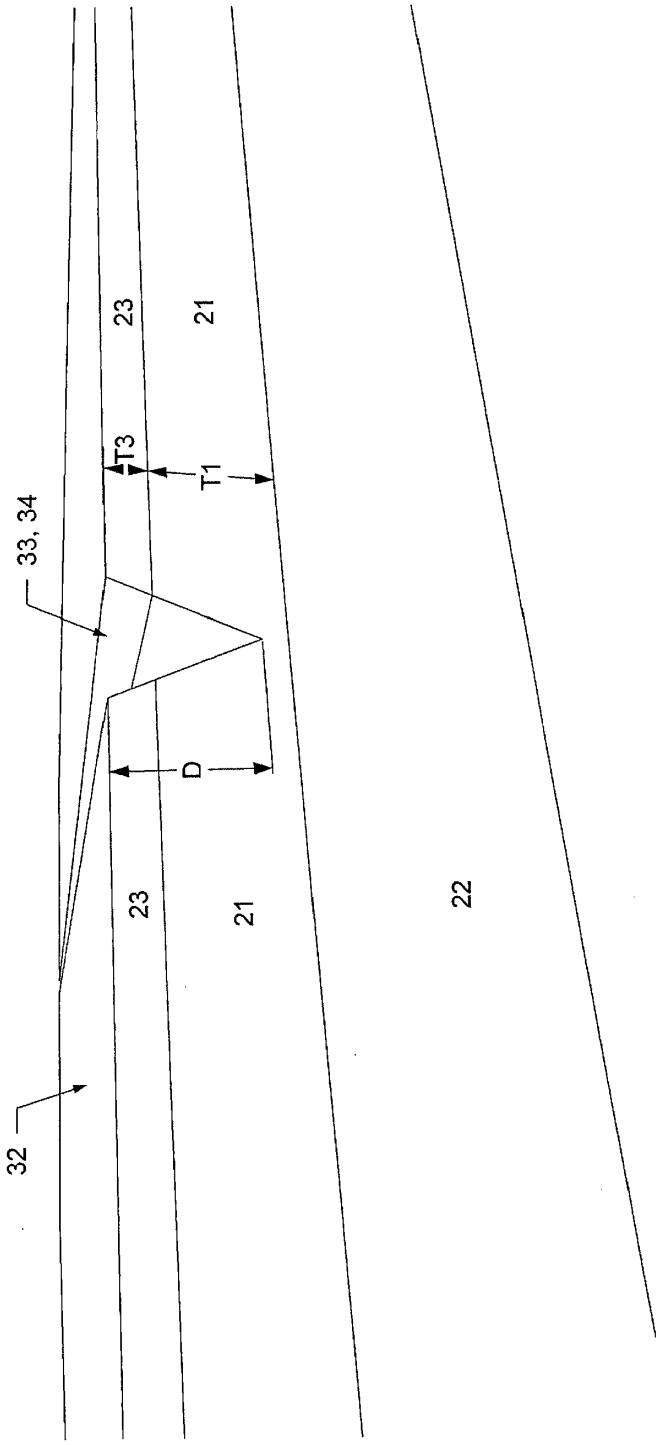


Fig. 7

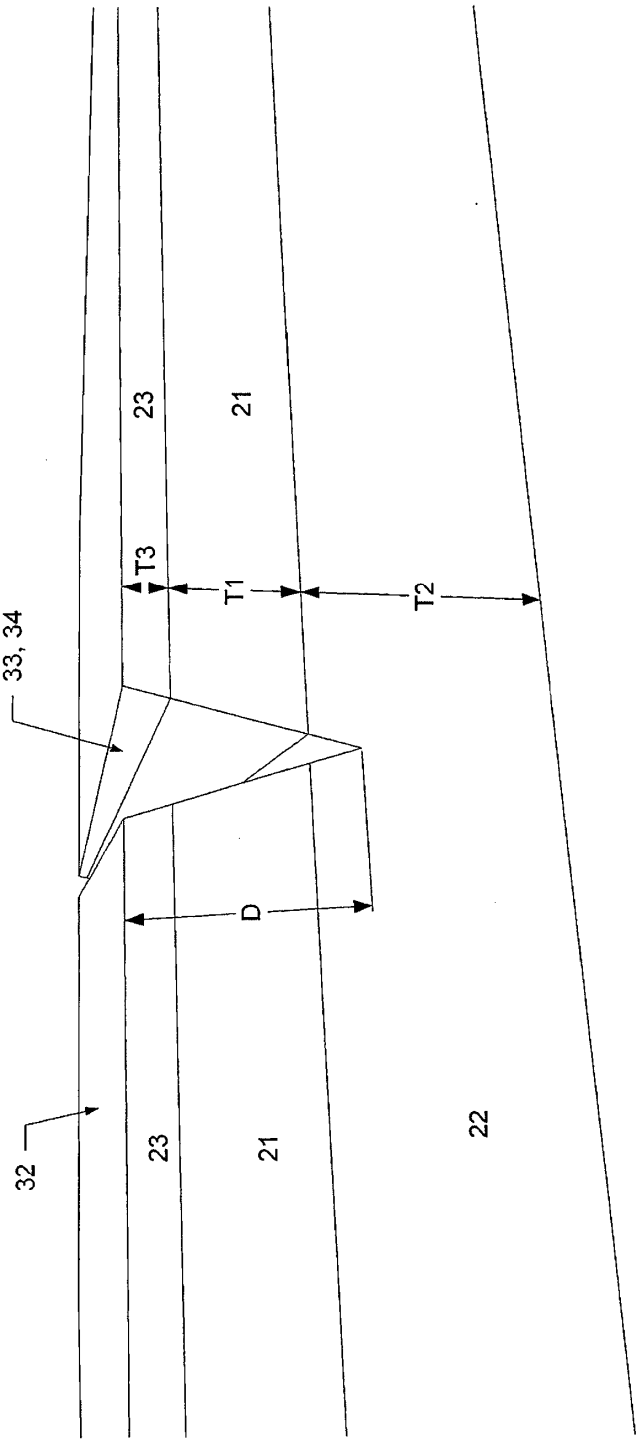


Fig. 8

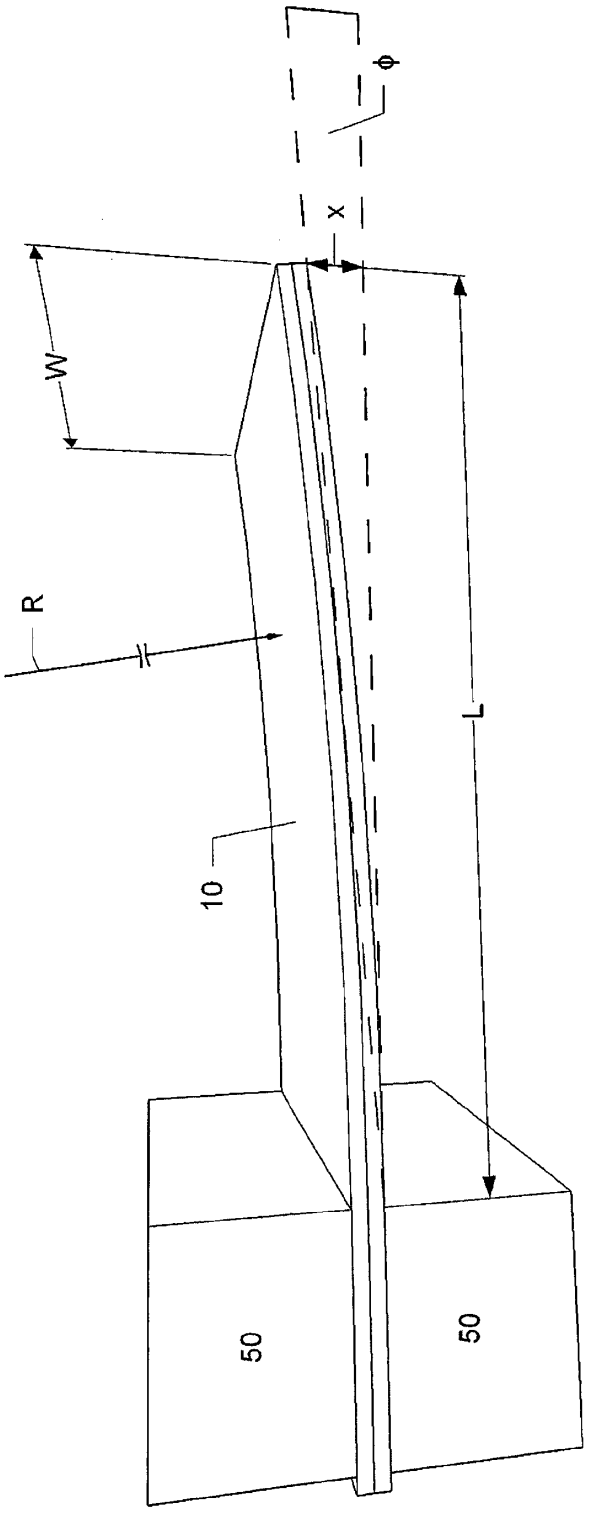


Fig. 9