



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 365 999**

(51) Int. Cl.:

B23B 27/00 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

B65D 53/06 (2006.01)

B65D 75/30 (2006.01)

B65D 77/20 (2006.01)

C09J 133/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **08709058 .5**

(96) Fecha de presentación : **18.02.2008**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2125272**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **02.12.2009**

(54) Título: **Estratificado sellable para embalajes resellables.**

(30) Prioridad: **20.02.2007 EP 07102720**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.10.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.10.2011

(73) Titular/es: **BASF SE**
Lindenhofstr. 102
68163 Mannheim, DE

(72) Inventor/es: **Arisandy, Christofer;**
Beyers, Cornelis, Petrus;
Pietsch, Ines;
Kirsch, Stefan y
Dragon, Andree

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Estratificado sellable para embalajes resellables

La presente invención comprende un estratificado multicapa de, al menos:

a) un portador

5 b) una capa de material adhesivo por presión y

c) una capa sellable,

10 en donde la capa de material adhesivo por presión se encuentra entre el portador y la capa sellable y está caracterizada porque el material adhesivo por presión contiene una sustancia aglutinante polimérica con una temperatura de transición vítrea de -60 a -0 °C y una proporción de gel inferior a 50 % en peso (en adelante, denominado polímero adhesivo).

Además, la presente invención comprende la utilización de dicho estratificado como parte constitutiva de embalajes resellables, por ejemplo, como película de cubrición o recipiente.

15 Los embalajes resellables ya se conocen hace tiempo. En el caso de dichos embalajes, en general el recipiente (bandeja o *tray*), que contiene el material a embalar es sellado de manera permanente con una película de cubrición. Las capas de sellado del recipiente y la película de cubrición son sólidas, es decir, no adhesivas. Son unidas de manera permanente a temperaturas lo suficientemente elevadas (sellado). Al abrir el embalaje se expone una capa adhesiva que permanece viscosa. La capa adhesiva permanentemente viscosa garantiza la apertura y el cierre reiterados del embalaje. En las memorias WO 90/07427, EP-A 1460117, BE 1010387 y DE-A 102005035979 se describen embalajes resellables que presentan un material adhesivo.

20 Para los alimentos se desean utilizar embalajes resellables inodoros. Por ello se deben evitar, en lo posible, los polímeros que contienen acetato de vinilo. En el caso de embalajes de alimentos también se debe evitar el uso de productos de polimerización que contengan cloro como parte constitutiva de los embalajes, por ejemplo, como protección contra migración.

25 Las características de aplicación técnica de los embalajes deben ser en lo posible de buena calidad, especialmente, se deben poder abrir y cerrar de manera adecuada.

Inclusive tras reiteradas aperturas y cierres de los embalajes la adhesividad de la capa de material adhesivo debe conservarse lo más fuerte posible.

Es objeto de la invención, por ello, presentar embalajes resellables inodoros, especialmente, también para alimentos, con características de uso perdurables, sobre todo, un buen cierre tras reiteradas aperturas.

30 Correspondientemente, se halló el estratificado definido anteriormente.

Dicho estratificado consiste en

a) un portador

b) una capa de material adhesivo por presión y

c) una capa sellable,

35 en donde la capa de material adhesivo por presión se encuentra entre el portador y la capa sellable.

Acerca del portador

En el caso del portador se trata de, por ejemplo, una película de polímero, una película metálica, por ejemplo, una película de aluminio, o de películas de polímero metalizadas.

40 En el caso del portador se puede tratar de un compuesto de diferentes materiales, por ejemplo, de papel y una película polimérica, por ejemplo, un polietileno. Se puede pensar, especialmente, en películas poliméricas,

preferentemente, películas poliméricas transparentes o sus compuestos con otros materiales. Mencionaremos a modo de ejemplo las películas de poliolefinas, poliéster o poliacetato.

Como poliolefinas se pueden utilizar, por ejemplo, aquellas de polietileno, polipropileno, especialmente, polipropileno orientado.

- 5 Se prefieren las películas de poliéster, por ejemplo, aquellas de ésteres de ácido ftálico o ácido tereftálico, se prefieren especialmente aquellos de polietilentereftalato (PET).

El portador también puede estar impreso.

El grosor del portador es de, preferentemente, 1 a 500 μm , de modo especialmente preferido, de 5 a 200 μm , sobre todo, de 20 a 100 μm .

- 10 Acerca de la capa de material adhesivo por presión

Sobre el portador se aplica una capa de material adhesivo por presión. Entre el portador y la capa de material adhesivo se pueden hallar otras capas, por ejemplo, barreras de migración para gases o agua, o agentes adhesivos. En un modo de realización preferido no se necesitan dichas capas adicionales, y la capa de material adhesivo por presión se encuentra directamente sobre el portador.

- 15 El material adhesivo que conforma la capa de material adhesivo por presión, preferentemente no contiene acetato de vinilo, ni en forma libre ni en forma polimerizada.

El material adhesivo contiene una sustancia aglutinante polimérica con una temperatura de transición vítrea de -60 a -0 $^{\circ}\text{C}$ y una proporción de gel inferior a 50 % en peso (en adelante, denominado polímero adhesivo).

Preferentemente, el polímero adhesivo no contiene acetato de vinilo, ya sea en forma libre o en forma polimerizada.

- 20 La temperatura de transición vítrea del polímero adhesivo es, preferentemente, de -60 a -20 $^{\circ}\text{C}$, de modo preferido, de -60 a -30 $^{\circ}\text{C}$ y de modo especialmente preferido, de -60 a -35 $^{\circ}\text{C}$ y en un modo de realización especial, de -50 a -40 $^{\circ}\text{C}$.

La temperatura de transición vítrea se puede determinar según métodos usuales como la calorimetría de barrido diferencial o Differential Scanning Calorimetry (véase, por ejemplo, ASTM 3418/82, la denominada "midpoint temperature" o temperatura de punto medio).

- 25

La proporción de gel del polímero adhesivo es, preferentemente, inferior a 40 % en peso, especialmente, inferior a 35 % en peso y, de modo especialmente preferido, inferior a 30 % en peso. La proporción en peso también puede ser de 0 % en peso, pero en general se mantiene en un valor mensurable de entre 0 y los valores máximos mencionados.

- 30 La proporción de gel se determina correspondientemente con el siguiente método. 2 g (gramos) de la dispersión acuosa son aplicados sobre el portador y secados a temperatura ambiente (21 $^{\circ}\text{C}$, 1 bar) durante 14 días. De la película de dispersión seca obtenida se pesan 0,5 g y se disuelven luego en 49,5 g de tetrahydrofurano (THF). Tras 4 días (a 21 $^{\circ}\text{C}$, 1 bar) se separa la parte no soluble en THF con un filtro de perlón de 125 μm , se seca 24 horas (21 $^{\circ}\text{C}$, 1 bar) y se pesa. La proporción de gel es la cantidad porcentual de dicho componente no soluble respecto del peso determinado anteriormente de la película de dispersión secada.

- 35

En el caso del polímero adhesivo se trata, especialmente, de un polímero obtenido por la polimerización radical de compuestos insaturados etilénicamente (monómeros) que contiene, al menos 60 % en peso de los denominados monómeros principales, seleccionados de alquil(met)acrilatos C_1 a C_{20} , sustancias vinilaromáticas con hasta 20 átomos de C, nitrilos insaturados etilénicamente, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces o mezclas de dichos monómeros.

- 40

El polímero consiste, preferentemente, en al menos 60 % en peso, especialmente, al menos, 80 % en peso, de modo especialmente preferido, al menos, 90 % en peso de dichos monómeros principales.

Cabe mencionar, por ejemplo, los alquilésteres de ácido (met)acrílico con un radical alquilo C_1 - C_{10} , como metilmetacrilato, metilacrilato, n-butilacrilato, etilacrilato, y 2-etilhexilacrilato.

- 45 También son adecuadas, especialmente, las mezclas de alquiléster de ácido (met)acrílico.

Como compuestos vinilaromáticos se pueden utilizar viniltolueno, o- y p-metilestireno, o-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y, preferentemente, estireno. Ejemplos de nitrilos son el acrilnitrilo y el metacrilnitrilo.

Como éteres de vinilo podemos mencionar, por ejemplo, vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Se prefiere el éter de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C.

- 5 Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos de C y dos dobles enlaces olefínicos mencionaremos el butadieno, isopreno y cloropreno.

Como monómeros principales se prefieren los alquilacrilatos y alquilmecacrilatos C₁ a C₁₀, especialmente, los alquilacrilatos y alquilmecacrilatos C₁ a C₈, sustancias vinilaromáticas, especialmente, estireno, y sus mezclas.

- 10 Se prefieren especialmente el metilactilato, metilmecactilato, etilactilato, n-butilacrilato, n-hexilacrilato, octilacrilato y 2-etilhexilacrilato, estireno así como mezclas de dichos monómeros.

El polímero está conformado, especialmente, por, al menos 60 % en peso, de modo especialmente preferido, al menos, 80 % en peso y de modo especialmente preferido, al menos, 90 % en peso de alquil(met)acrilatos C₁ a C₂₀.

En un modo de realización especial, el polímero adhesivo contiene monómeros principales con una temperatura de transición vítrea inferior a -40 °C y monómeros principales con una temperatura de transición vítrea superior a 0 °C.

- 15 Por temperatura de transición vítrea de un monómero se entiende, a su vez, la temperatura de transición vítrea de un homopolímero, como se indica en el material de consulta correspondiente.

De modo preferido, el polímero adhesivo consiste en, al menos, 60 % en peso de alquil(met)acrilatos C₁ a C₂₀ con una temperatura de transición vítrea inferior a -40 °C y hasta 0,5 a 30 % en peso de alquil(met)acrilatos C₁ a C₂₀ con una temperatura de transición vítrea superior a 0 °C, monómeros vinilaromáticos con una temperatura de transición vítrea superior a 0 °C o sus mezclas.

- 20 De modo especialmente preferido, el polímero adhesivo consiste en, al menos, 60 %, especialmente, en 80 % en peso de alquil(met)acrilatos C₁ a C₂₀ con una temperatura de transición vítrea inferior a -40 °C y hasta 1 a 20, especialmente, 2 a 10 % en peso de alquil(met)acrilatos C₁ a C₂₀ con una temperatura de transición vítrea superior a 0 °C, monómeros vinilaromáticos con una temperatura de transición vítrea superior a 0 °C o sus mezclas.

- 25 El polímero adhesivo contiene, especialmente, tanto alquil(met)acrilatos C₁ a C₂₀ con una temperatura de transición vítrea superior a 0 °C, como así también monómeros vinilaromáticos con una temperatura de transición vítrea superior a 0 °C.

La relación en peso de los alquil(met)acrilatos C₁ a C₂₀ con una temperatura de transición vítrea superior a 0 °C y los monómeros vinilaromáticos con una temperatura de transición vítrea superior a 0 °C puede ser de, por ejemplo, 1 a 10 hasta 10 a 1, de modo especialmente preferido, de 2 a 10 hasta 10 a 2.

- 30 Los alquil(met)acrilatos C₁ a C₂₀ con una temperatura de transición vítrea inferior a -40 °C son, especialmente, n-butilacrilato y 2-etilhexilacrilato.

Los alquil(met)acrilatos C₁ a C₂₀ y los monómeros vinilaromáticos adecuados con una temperatura de transición vítrea superior a 0 °C son, especialmente, metilmecactilato, metilactilato, t-butilacrilato, n-butilmecacrilato y estireno.

- 35 Además de los monómeros principales el polímero puede contener otros monómeros, por ejemplo, monómeros con grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico (en adelante, monómeros ácidos). Se prefieren los monómeros ácidos con grupos de ácidos carboxílicos.

Entre los grupos ácidos o grupos de ácidos carboxílicos también se comprenden sus sales. En el caso de las sales se trata, preferentemente, de sales con bases volátiles, por ejemplo, amoníaco.

- 40 Como monómeros ácidos debemos mencionar, por ejemplo, el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico.

En un modo de realización especial, el polímero adhesivo contiene monómeros ácidos, especialmente, en cantidades de 0,05 a 5 % en peso, de modo especialmente preferido, de 0,1 a 3 % en peso, en relación al polímero adhesivo.

Otros monómeros también son, por ejemplo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, especialmente, hidroxialquil(met)acrilatos C_1 - C_{10} o (met)acrilamida.

Como otros monómeros se pueden mencionar asimismo feniloxietilglicolmono-(met)acrilato, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, amino- (met-)acrilatos como 2-aminoetil-(met)acrilato.

- 5 En un modo de realización especial, el polímero adhesivo contiene monómeros con grupos hidroxilo, especialmente, hidroxialquil(met)acrilatos C_1 - C_{10} . El polímero adhesivo consiste, de modo preferido, en 0,1 a 10 % en peso, de modo especialmente preferido, en 0,5 a 5 % en peso y, sobre todo, en 1 a 4 % en peso de monómeros que contienen grupos hidroxilo.

- 10 Además de los monómeros mencionados, el polímero adhesivo puede presentar otros monómeros, por ejemplo, en cantidades de 0 a 20, o de 0 a 10 % en peso o de 0 a 5 % en peso. Sin embargo, no es necesaria la presencia de otros monómeros, por ello, puede ser de, especialmente, 0 %.

Por ello, los polímeros adhesivos especialmente preferidos están formados por ejemplo, por:

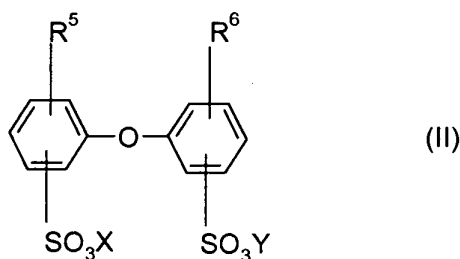
- 15 60 a 95 % en peso de alquil(met) acrilatos C_1 a C_{20} con una temperatura de transición vítrea inferior a -40°C , 0,5 a 30 en peso de alquil(met) acrilatos C_1 a C_{20} con una temperatura de transición vítrea superior a 0°C , monómeros vinilaromáticos con una temperatura de transición vítrea superior a 0°C o sus mezclas, 0,05 a 5 % en peso de monómeros ácidos, 0,1 a 10 % en peso de monómeros que contienen grupos hidroxilo y 0 a 20 % en peso de otros monómeros.

La obtención del polímero adhesivo se lleva a cabo, en un modo de realización preferido, por polimerización por emulsión, en ese caso se trata de un polimerizado por emulsión en forma de una dispersión de polímeros acuosa.

- 20 En la polimerización por emulsión se utilizan emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o estabilizadores como compuestos de acción superficial.

- 25 Una descripción exhaustiva de coloides protectores adecuados se encuentran en Houben- Weyl, Methoden der Organischen Chemie (Métodos de química orgánica), tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe (sustancias macromoleculares), Editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Preferentemente, se utilizan como sustancias acompañantes de acción superficial, exclusivamente, los emulsionantes cuyo peso molecular relativo usualmente se halla por debajo de 2000, a diferencia de los coloides protectores. Naturalmente, en el caso de la utilización de mezclas de sustancias de acción superficial, los componentes individuales deben ser compatibles entre sí, lo cual, en el caso de dudas, puede ser verificado mediante pruebas previas. Preferentemente, se utilizan emulsionantes aniónicos y no iónicos como sustancias de acción superficial. Los emulsionantes adicionales usuales son, por ejemplo, alcoholes grasos etoxilados (grado de EO: 3 a 50, radical alquilo: C_8 a C_{36}), mono, di y tri alquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, radical alquilo: C_4 a C_9), sales alcalinas de dialquilésteres de ácidos sulfosuccínicos así como sales alcalinas y de amonio de alquilsulfatos (radical alquilo: C_8 a C_{12}), de alcoholes etoxilados (grado de EO: 4 a 30, radical alquilo: C_{12} a C_{18}), de alquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, radical alquilo: C_4 a C_9), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C_{12} a C_{18}) y de ácidos alquiloarilosulfónicos (radical alquilo: C_9 a C_{18}).

Otros emulsionantes adecuados son los compuestos de la fórmula general II



- 40 en donde R^5 y R^6 son hidrógeno o alquilo C_4 a C_{14} y no son, al mismo tiempo, hidrógeno, y X e Y pueden ser iones de metales alcalinos y/o iones de amonio. Preferentemente, R^5 y R^6 son radicales alquilo lineales o de cadena ramificada con 6 a 18 átomos de C, o hidrógeno y, especialmente, con 6, 12 y 16 átomos de C, y R^5 y R^6 no son al mismo tiempo hidrógeno. X e Y son, preferentemente, sodio, potasio o amonio, asimismo, es especialmente preferido el sodio. Son especialmente ventajosos los compuestos II, en los que X e Y son sodio, R^5 es un radical alquilo de cadena ramificada con 12 átomos C y R^6 es hidrógeno o R^5 . A menudo se utilizan mezclas industriales que

presentan una proporción de 50 a 90 -% en peso del producto monoalquilado, por ejemplo, Dowfax® 2A1 (denominación comercial de Dow Chemical Company).

Los emulsionantes adecuados también se encuentran en Houben- Weyl, Methoden der Organischen Chemie (métodos de química orgánica), tomo 14/1, Makromolekulare Stoffe (Sustancias macromoleculares), Editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

Las denominaciones comerciales de los emulsionantes son, por ejemplo, Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten® E 3065, Disponil® FES 77, Lutenso® AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

Para la presente invención se prefieren los emulsionantes iónicos o coloides protectores. De modo especialmente preferido, se trata de emulsionantes iónicos, especialmente, de sales y ácidos, como ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y sulfatos, sulfonatos o carboxilatos.

La sustancia de acción superficial usualmente se utiliza en cantidades de entre 0,1 y 10 partes en peso, preferentemente, de 0,2 a 5 partes en peso en relación a las 100 partes en peso de los monómeros a polimerizar.

Los iniciadores solubles en agua para la polimerización por emulsión son, por ejemplo, sales de amonio y sales de metales alcalinos de ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo, terc-butilhidroperóxido.

También son adecuados los denominados sistemas iniciadores de reducción-oxidación (red-ox).

Los sistemas iniciadores red-ox consisten en, al menos, un reductor, generalmente inorgánico, y un oxidante inorgánico u orgánico.

En el caso de componentes de oxidación se trata de, por ejemplo, los iniciadores ya mencionados para la polimerización por emulsión.

En el caso de los componentes reductores se trata de, por ejemplo, sales de metales alcalinos de ácido sulfuroso, por ejemplo, sulfito de sodio, sulfito de hidrógeno de sodio, sales alcalinas de ácidos disulfurosos, como disulfito de sodio, compuestos por adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticas, como bisulfito de acetona o reductores como ácido hidroximetansulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores red-ox pueden ser utilizados junto con compuestos metálicos solubles, cuyos componentes metálicos pueden presentarse en múltiples grados de valencia.

Los sistemas iniciadores red-ox usuales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxodisulfato de sodio, terc-butilhidroperóxido/ disulfito de sodio, terc-butilhidroperóxido/ácido Na-hidroximetansulfínico. Cada uno de los componentes individuales, por ejemplo, los componentes reductores, también pueden ser mezclas, por ejemplo, una mezcla de la sal de sodio de ácido hidroximetansulfínico y disulfito de sodio.

Los compuestos mencionados generalmente se utilizan en forma de soluciones acuosas, en donde la concentración inferior está determinada por la cantidad de agua en la dispersión y la concentración superior por la solubilidad del compuesto correspondiente en agua. En general, la concentración es de 0,1 a 30 % en peso, preferentemente, 0,5 a 20 % en peso, de modo especialmente preferido, de 1,0 a 10 % en peso en relación a la solución.

La cantidad de iniciadores es, en general, de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente, 0,5 a 5 % en peso, en relación al monómero a polimerizar. Sin embargo, también pueden utilizarse diferentes iniciadores durante la polimerización por emulsión.

En la polimerización se pueden utilizar reguladores, por ejemplo, en cantidades de 0 a 0,8 partes en peso, en relación a 100 partes en peso de los monómeros a polimerizar, a través de los cuales se reduce la masa molar. Son adecuados, por ejemplo, los compuestos con un grupo tiol como terc-butilmercaptano, etilacriléster de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o terc.-dodecilmercaptano.

La polimerización por emulsión se lleva a cabo, en general, a 30 a 130 °C, preferentemente, a 50 a 90 °C. El medio de polimerización puede consistir solamente en agua como así también en mezclas de agua y líquidos miscibles con ella, como metanol. Preferentemente, sólo se utiliza agua. La polimerización por emulsión puede ser realizada tanto como proceso de lotes como así también en forma de un procedimiento de alimentación, inclusive como un procedimiento escalonado o graduado. Se prefiere el procedimiento de alimentación en el cual se presenta una parte de la mezcla de polimerización, se calienta hasta alcanzar la temperatura de polimerización, se inicia la polimerización y luego se agrega el resto de la mezcla de polimerización, usualmente, en diferentes suministros separados espacialmente, de los cuales uno o múltiples contienen monómeros en forma pura o emulsionada, de

manera continua, escalonada o con superposición de una gradiente de concentración manteniendo la polimerización de la zona de polimerización. En el caso de la polimerización, también puede presentarse una siembra de polímero para una mejor regulación del tamaño de partículas.

El modo en que el iniciador es agregado al recipiente de polimerización durante la polimerización por emulsión acuosa por radicales, es conocida por la media de los especialistas. Puede ser presentado tanto completamente en el recipiente de polimerización, como así también según la indicación de su consumo, ser agregados durante el transcurso de la polimerización por emulsión acuosa por radicales, de manera continua o escalonada. Esto depende, en cada caso, de la naturaleza química del sistema iniciador, como así también de la temperatura de polimerización. Preferentemente, se dispone una parte y el resto se agrega según la indicación de consumo de la zona de polimerización.

Para extraer los monómeros restantes, usualmente también se agrega un iniciador tras finalizar la polimerización por emulsión en sí, es decir, tras una conversión de los monómeros de, al menos, 95 %.

Los componentes individuales pueden ser agregados al reactor durante el procedimiento de alimentación, desde arriba, lateralmente o desde abajo, a través de la base del reactor.

En la polimerización por emulsión se obtienen dispersiones acuosas del polímero, en general, con proporciones de sustancias sólidas de 15 a 75 % en peso, preferentemente, de 40 a 75 % en peso.

Para un rendimiento elevado espacio-temporal del reactor se prefieren las dispersiones con la mayor proporción de sustancias sólidas posible. Para alcanzar proporciones de sustancias sólidas de > 60 % en peso, se debería regular un tamaño de partículas bi o polimodal, dado que, de lo contrario, la viscosidad es demasiado elevada y ya no se puede manejar la dispersión. La producción de una nueva generación de partículas puede llevarse a cabo, por ejemplo, agregando cultivo (EP 81083), agregando cantidades excedentes de emulsionante o agregando miniemulsiones. Otra ventaja que acompaña la baja viscosidad en el caso de una proporción reducida de sustancias sólidas, es un comportamiento mejorado de revestimiento en el caso de una proporción elevada de sustancias sólidas. La producción de una generación o generaciones nuevas de partículas puede llevarse a cabo en cualquier momento. Se orienta según la distribución del tamaño de partículas deseada para una viscosidad reducida.

El polímero obtenido de este modo se utiliza, preferentemente, en forma de una dispersión acuosa.

El tamaño medio de las partículas de polímeros dispersas en la dispersión acuosa es, preferentemente, inferior a 30 nm, especialmente, a 750 nm. Es especialmente preferido que el tamaño medio de partículas se encuentre entre 100 y 500 nm.

En este caso, se entiende por tamaño medio de partículas el valor d_{50} de la distribución del tamaño de partículas, es decir, 50 % en peso de la masa total de todas la partículas presenta un diámetro de partículas menor que el valor d_{50} . La distribución del tamaño de partículas puede ser determinada de manera conocida, con una ultracentrifugación analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (Química macromolecular 185), (1984), páginas 1025 - 1039).

El valor de pH de la dispersión de polímeros se regula, preferentemente, en un pH mayor que 4,5, especialmente, en un valor de pH entre 5 y 8.

La dispersión de polímeros contiene, preferentemente, menos de 1500 ppm, especialmente, menos de 1000 ppm, de modo especialmente preferido, menos de 500 ppm de componentes orgánicos volátiles de TVOC. Por TVOC (total volatile organic compounds o compuestos orgánicos volátiles totales) se entienden todos los compuestos orgánicos con un punto de ebullición inferior a 250 °C a 1 bar.

El material adhesivo puede consistir sólo en el polímero adhesivo o la dispersión acuosa del polímero adhesivo.

El material adhesivo puede contener otras sustancias adicionales, por ejemplo, material de relleno, colorantes, niveladores, espesantes o promotores de adhesividad (resina que se vuelve viscosa).

Los promotores de adhesividad son, por ejemplo, resinas naturales, como resinas de colofonio y sus derivados originados en la desproporcionalización o isomerización, polimerización, dimerización o hidrogenación. Éstos se pueden presentar en forma salina (por ejemplo, con contraiones mono o polivalentes (cationes)) o, preferentemente, en su forma esterificada. Los alcoholes utilizados para la esterificación pueden ser mono o polivalentes. Ejemplos de ello son metanol, etandiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2,3-propantriol, pentaeritrito.

Además, también pueden utilizarse resinas de hidrocarburos, por ejemplo, resinas de cumarona-indeno, resinas de politerpeno, resinas de hidrocarburos a base de compuestos insaturados de CH, como butadieno, penteno,

metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexandieno, estireno, α -metilestireno, viniltolueno.

- 5 Como promotores de adhesividad se utilizan cada vez más los poliacrilatos, que presentan un peso molar reducido. Preferentemente, dichos poliacrilatos presentan un peso molecular medio M_w inferior a 30 000. Los poliacrilatos consisten en, preferentemente, al menos, 60, especialmente, al menos, 80 % en peso de alquil(met)acrilatos C_1-C_8 .

Los promotores de adhesividad preferidos son resinas de colofonio naturales o químicamente modificadas. Las resinas de colofonio consisten, predominantemente, en ácido abietínico o derivados del ácido abietínico.

La cantidad en peso de los promotores de adhesividad es, preferentemente, de 0 a 100 partes en peso, de modo especialmente preferido, de 0 a 50 partes en peso en relación 100 partes en peso del polímero (sólido/sólido).

- 10 El material adhesivo puede contener, preferentemente, niveladores (por ejemplo, Lumiten), en cantidades de, por ejemplo, 0,05 a 3 partes en peso sobre 100 partes en peso de polímero.

- 15 Para la utilización en embalajes resellables el material adhesivo no debe presentar demasiada resistencia (cohesión) interna. Tras la primera apertura del embalaje debería producirse un quiebre en el centro de la capa de material adhesivo (quiebre de cohesión), de modo que luego tanto la película de cubrición como así también el borde del recipiente estén revestidos con el material adhesivo y se garantice un buen resellado.

El polímero adhesivo garantiza dicho quiebre de cohesión.

- 20 Además, la cohesión y adhesión del material adhesivo pueden ser reguladas hasta alcanzar las condiciones deseadas seleccionando los polímeros adecuados y, eventualmente, aditivos adecuados, especialmente, promotores de adhesividad. Sin embargo, para embalajes resellables sólo se deberían utilizar, preferentemente, una cantidad de promotores de la adhesividad que aún permita un quiebre de cohesión.

Para la obtención de la capa de material adhesivo sobre el material de soporte, éste puede ser revestido de manera usual.

Las cantidades de aplicación usuales (tras el secado) son, por ejemplo, de 1 a 50 g de material adhesivo, de modo especialmente preferido, 5 a 30 g/m^2 .

- 25 Acerca de la capa sellable

- 30 La capa sellable contiene, preferentemente, un polímero, que a temperatura ambiente (21 °C, 1 bar) es sólido, es decir, la película de polímero obtenida no es adhesiva. De modo especialmente preferido, el polímero es sólido hasta +50 °C. Son adecuados todos los polímeros o sistemas polímeros sellables, es decir, la capa de sellado puede ser soldada con otra capa, es decir, unida de manera permanente, con suficiente presión y temperatura. Esta otra capa puede estar conformada por el mismo polímero o por uno diferente.

En el caso de la capa sellable se puede tratar de una película de polímero laminada como capa c). Sin embargo, la capa de sellado c) también puede ser obtenida a partir de soluciones o dispersiones de polímeros en agua. La capa sellable puede ser obtenida a partir de la formación de película y la eliminación del agua de las soluciones o dispersiones de polímeros.

- 35 La capa sellable c) consiste, preferentemente, en un polímero, conformado por, al menos, % en peso, de modo especialmente preferido, al menos, 40 % en peso y, especialmente, al menos, 60 % en peso de una olefina (en adelante, poliolefina).

Como olefina mencionaremos, especialmente, el etileno o el propileno.

- 40 De modo especialmente preferido, en el caso del polímero se trata de un polímero que consiste en más de un 60 % en peso de etileno.

Se pueden utilizar homopolímeros de la olefina, especialmente, polietileno, o polipropileno, o sus copolímeros con otros monómeros.

Se puede tratar de un homopolímero o copolímero de bajo peso molecular, por ejemplo, ceras, como se describen en la memoria DE-A 102005035979.

Pero también se puede tratar de polímeros de alto peso molecular, por ejemplo, polietileno, que se pueden procesar termoplásticamente y extrusionar, por ejemplo, en forma de películas.

Las poliolefinas se pueden sellar, especialmente, entre sí, es decir, la otra capa, con la cual se desea establecer una unión permanente, preferentemente es del mismo material.

- 5 La capa sellable también puede consistir en polímeros, conformados por los monómeros mencionados anteriormente, del polímero adhesivo; sin embargo, el polímero obtenido debe ser sólido, es decir, no ser un material adhesivo.

- 10 Son especialmente adecuados los (met)acrilmonómeros y monómeros vinilaromáticos mencionados o sus mezclas. Los polímeros adecuados consisten, por ejemplo, en más de 60 % en peso en (met)acrilmonómeros y monómeros vinilaromáticos. Bajo la denominación comercial Joncryl® se conocen las soluciones poliméricas acuosas de dichos poliacrilatos, o copolímeros de acrilatos y estireno, que se pueden utilizar para la capa sellable. Dichos polímeros son especialmente adecuados para el sellado con capas de otros polímeros, especialmente, capas de poliésteres, por ejemplo, PET, poliestireno o cloruro de polivinilo.

Acerca del estratificado en general

- 15 Para la obtención del estratificado se puede revestir primero el portador con el material adhesivo acuoso como se ha descrito anteriormente, en donde se trata, preferentemente, de una dispersión de material adhesivo.

También la obtención de la capa sellable puede realizarse a través del revestimiento con una dispersión acuosa de polímeros, como se describe, asimismo, en la memoria DE-A 102005035979, o, correspondientemente, con otra solución o dispersión polimérica.

- 20 La capa sellable también puede presentarse en forma de una película de poliolefinas y ser simplemente laminada sobre un portador revestido con material adhesivo.

El laminado acorde a la invención cuenta entonces con la siguiente estructura, en donde el orden de las capas corresponde a la disposición espacial:

a) un portador

- 25 b) una capa de material adhesivo por presión

c) una capa sellable.

- 30 Entre el portador y la capa de material adhesivo por un lado y entre la capa de material adhesivo y la capa sellable por el otro se pueden encontrar varias capas adicionales, por ejemplo, capas que formen una barrera contra gases indeseados (oxígeno, vapor de agua), que garanticen una protección contra rayos UV, como absorbentes de oxígeno o barrera contra la migración o como agentes adhesivos.

Las capas correspondientes también pueden aplicarse, por ejemplo, sobre la cara posterior del portador.

También pueden aplicarse diferentes capas, por ejemplo, también en la cara anterior y posterior del portador.

- 35 Sin embargo, los estratificados adecuados no requieren necesariamente otras capas, la capa de material adhesivo puede ser aplicada directamente sobre el portador y la capa sellable puede ser aplicada directamente sobre la capa de material adhesivo.

El estratificado es adecuado como parte constitutiva sellable de embalajes resellables. Dichos embalajes en general consisten en un recipiente y una película de cubrición para el recipiente.

El estratificado acorde a la invención es adecuado tanto como película de cubrición como así también como recipiente.

- 40 Se entiende por sellable que el estratificado multicapa (en forma de película de cubrición o como recipiente) se pueda unir a otro sustrato. En general dicha unión (sellado) es llevada a cabo incrementando la presión y/o la temperatura, tras introducir el material por embalar.

En el caso de que dicho estratificado se utilice como película de cubrición, el otro sustrato es el recipiente; si el estratificado es utilizado como recipiente, el otro sustrato es la película de cubrición.

Sobre todo el otro sustrato cuenta con un revestimiento exterior del material que se puede sellar con la capa sellable c) del estratificado, al menos, en los puntos en que se desea realizar una unión con el estratificado acorde a la invención, es decir, en la costura de sellado, o consiste en dicho material (ver el punto anterior acerca de la capa sellable).

- 5 El sellado, es decir, la unión por presión de ambos sustratos se lleva a cabo, preferentemente, a una presión de 1 a 20 bar, de modo especialmente preferido, de 1 a 5 bar, la temperatura es de, especialmente, 30 a 200 °C, de modo especialmente preferido, de 70 a 120 °C, la duración es de, especialmente, 0,5 a 5, sobre todo, de 1 a 2 segundos.

Se prefiere especialmente que el estratificado multicapa sea utilizado como película de cubrición, especialmente, para cerrar un recipiente que presenta una capa de una poliolefina.

- 10 El estratificado multicapa se utiliza preferentemente para embalar mercadería, especialmente, para cerrar un recipiente que contiene la mercadería.

En el caso de la mercadería se trata, especialmente, de alimentos, por ejemplo, de productos derivados de la carne, embutidos o quesos.

- 15 Los embalajes fabricados con el estratificado acorde a la invención son resellables. Al abrir el embalaje por primera vez se libera la capa de material adhesivo. Preferentemente, se produce un quiebre de cohesión en la capa de material adhesivo. La capa de material adhesivo no se levanta de una de las superficies, sino que la separación se lleva a cabo dentro de la capa de material adhesivo, de modo que luego las caras externas de los sustratos separados estén revestidas con material adhesivo. En este caso, ambas superficies son viscosas.

El embalaje a menudo se puede volver a cerrar, asimismo, la solidez no se reduce tras cierres reiterados.

- 20 Los estratificados presentan una conformación sencilla, son inodoros y prácticamente no presentan componentes volátiles. Son adecuados para el embalaje de alimentos. Se puede prescindir, en los estratificados o embalajes, de la utilización adicional de compuestos que contienen cloro. El embalaje se puede abrir y cerrar varias veces, presenta una buena resellabilidad.

Ejemplos

- 25 Todas las indicaciones en porcentajes son porcentaje en peso salvo que se indique lo contrario. La indicación de una proporción se refiere a la proporción en la solución acuosa o dispersión.

Dispsonil FES 77: Solución acuosa al 32 % de la sal de sodio del semiéster de ácido sulfúrico de un radical alquilo C₁₂-C₁₄ etoxilado con unidades de EO.

Lumiten ISC: solución acuosa del dietilhexiléster de ácido sulfosuccínico

- 30 **Ejemplo 1**

Proporción de sustancias sólidas: 61,07 %

Cantidad de monómeros: 604,09 g

Composición:

Asignación	cantidad	sustancia utilizada	proporción	cantidad
Base	total: 99,15 g			
	98,60 g	agua desmineralizada	100,00 %	16,32
	0,55 g	cultivo T 6772	33,00 %	0,03
Adición 1	total: 8,55 g			
	4,66 g	agua desmineralizada	100,00 %	16,32
	3,88 g	peroxodisulfato de sodio	7,00 %	0,05

Alimentación 1	total: 749,65 g			
	120,64 g	agua desmineralizada	100,00 %	19,97
	22,65 g	Disponil FES 77	32,00 %	1,20
	2,08 g	Lumiten I - SC	58,00 %	0,20
	2,90 g	ácido acrílico	100,00 %	0,48
	11,96 g	2-hidroxipropilacrilato	100,00 %	1,98
	11,96 g	estireno	100,00 %	1,98
	47,84 g	metilactilato	100,00 %	7,92
	48,45 g	metilmetactilato	100,00 %	8,02
	480,97 g	etilhexilacrilato	100,00%	79,62
	0,19 g	terpinoles	95,00 %	0,03
Alimentación 2	total: 44,87 g			
	44,87 g	peroxodisulfato de sodio	7,00 %	0,52
Alimentación 3	total: 56,85 g			
	44,29 g	agua desmineralizada	100,00 %	7,33
	12,56 g	sosa cáustica	25,00 %	0,52
Alimentación 4	total: 9,06 g			
	9,06 g	terc.-butilhidroperóxido	10,00 %	0,15
Alimentación 5	total: 7,25 g			
	7,25 g	Rongalit C	10,00 %	0.12

La base se calentó en un recipiente agitado a 86 °C y a esta temperatura se realizó la polimerización. Primero se dispuso la alimentación 1 y se polimerizó durante 4 minutos. Luego se inició la alimentación 1 y la alimentación 2 y se agregó en un lapso de 4 horas. Posteriormente se agregó la alimentación 3 en el transcurso de una hora. Finalmente se agregaron la alimentación 4 y la alimentación 5 en forma paralela en un periodo de una hora. La dispersión obtenida se refrigeró temperatura ambiente.

5

Ejemplo 2 (comparativo)

Proporción de sustancias sólidas: 60,00 % Cantidad de monómeros: 644,53 g

Composición:

Asignación	cantidad	sustancia utilizada	proporción	cantidad
Base	total: 98,17 g			
	90,23 g	agua desmineralizada	100,00%	14,00

(continuación)

	0,98 g	cultivo T 6772	33,00 %	0,05
	6,96 g	de alimentación 2		10,00
Alimentación 1	total: 891,91 g			
	226,72g	agua desmineralizada	100,00%	35,18
	15,11 g	Disponil FES 77	32,00	% 0,75
	5,56 g	Lumiten I - SC	58,00 %	0,50
	6,45 g	ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico	100,00%	1,00
	19,34 g	estireno	100,00%	3,00
	25,78 g	metilactilato	100,00%	4,00
	580,08g	etilhexilacrilato	100,00%	90,00
	12,89 g	2-hidroxipropilacrilato	100,00%	2,00
Alimentación 2	total: 69,61 g			
	64,45 g	peroxodisulfato de sodio	7,00%	0,70
	5,16 g	sosa cáustica	25,00%	0,20
Alimentación 3	total: 11,82 g			
	6,45 g	agua desmineralizada	100,00%	1,00
	5,37 g	bisulfito de acetona	12,00%	0,10
Alimentación 4	total: 12,89 g			
	6,45 g	agua desmineralizada	100,00%	1,00
	6,45 g	terc.-butilhidroperóxido	10,00%	0,10

La base se calentó en un recipiente agitado a 85 °C y a esta temperatura se realizó la polimerización. Primero se agregó una cantidad parcial de 10 % en peso de la alimentación 2. Luego se iniciaron la alimentación 1 y la alimentación 2. 6 % de la alimentación 1 se agregaron en un lapso de 30 minutos y el resto de la alimentación 1 en 3 horas. La alimentación 2 se agregó en 4 horas. Luego se agregaron la alimentación 3 y la alimentación 4 en forma paralela en un periodo de una hora. La dispersión obtenida se refrigeró temperatura ambiente.

Tabla 1: Composición de los polímeros

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
2-etilhexilacrilato	79,62	90,00
metilmetactilato	8,02	-
ácido acrílico	0,48	-

(continuación)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
acetato de vinilo	-	-
metilactilato	7,92	4,0
hidroxipropilacrilato	1,98	2,00
estireno	1,98	3,00
Ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico	—	1,00
Terpinoles	0,03	-
cultivo	0,03	0,05
Disponil FES 77	1,20	0,75
Lumiten ISC	0,20	0,50
persulfato de sodio	0,52	0,70
Proporción de gel	27 %	61 %
Tg	-45,9 °C	-61,8 °C

Ejemplo 3

- 5 Como ejemplo 3 se utilizaron Acronal® V115, una dispersión de poliacrilato para material adhesivo. El Acronal V115 se utilizó en el ejemplo de DE-A 102005035979 para la obtención del estratificado, el Acronal V115 presenta una proporción de gel de 56 % en peso.

Material adhesivo

Como material adhesivo se utilizaron las dispersiones poliméricas mencionadas anteriormente son más aditivos.

- 10 Obtención del estratificado

Una película de poliéster (película 1: polietilentereftalato, PET) con un grosor de la capa de 36 µm fue revestida con 17 g/m² de material adhesivo (sólido, sin agua) y secada 3 minutos a 90 °C. Luego la película revestida fue laminada con una película de polietileno de 25 µm (película 2: polietileno, PE).

La configuración de las capas del estratificado es como sigue:

- 15 soporte PET

capa de material adhesivo

Capa de sellado de PE

sellado

Ejemplos 1 a 3

- 20 El estratificado se selló con la cara de PE de una capa compuesta de PET/PE (película 3: grosor de la capa 65 µm). Para ello, el estratificado y la película 3 fueron unidos entre sí por presión durante 3 segundos a 3 bar; la película 1

se calentó para ello a 145 °C, la película 3 no fue calentada. El sellado compuesto obtenido presenta un grosor de aprox. 10 mm.

La conformación del compuesto sellado fue, por ello, el siguiente (el orden indica la disposición espacial):

soporte PET

5 Material adhesivo

PE

PE

PET

Estratificado alternativo posible y sellado

- 10 Una película de poliéster (película 1: polietilentereftalato, PET) con un grosor de la capa de 36 µm fue revestida con 17 g/m² de material adhesivo (sólido, sin agua) y secada 3 minutos a 90 °C. Luego la película revestida fue recubierta con otra dispersión (dispersión de sellado). Como dispersión de sellado se utiliza una mezcla de 1:1 de la dispersión de acrilato Joncryn® 8211 y la dispersión de acrilato y copolímero Joncryn 2648. Con 6 g/m² de la dispersión de sellado (sólida, sin agua) se reviste la capa de material adhesivo y se seca durante 3 minutos a 90 °C.
- 15 El revestimiento seco obtenido es sólido (no viscoso).

El estratificado fue sellado, como se describe anteriormente, con una película de PE/PET (película 3). De modo alternativo, también se puede llevar a cabo el sellado con una película de poliestireno (PS) o una película de cloruro de polivinilo (PVC).

La conformación de las capas de un compuesto de este tipo es el siguiente:

20 soporte PET

Material adhesivo

película de Joncryn

PE

PET

25 o

soporte PET

Material adhesivo

película de Joncryn

PS o PVC

30 Resumen de los compuestos sellados

Material adhesivo del ejemplo	Proporción del gel en % en peso	Capa de sellado del estratificado	Capa de sellado del otro sustrato
1	27	PE	PE
2	61	PE	PE
3	56	PE	PE

Evaluación de la resellabilidad del compuesto sellado:

El compuesto obtenido de este modo se sometió a una prueba de separación. Para ello se separaron varias veces la película 3 y el estratificado, con una velocidad constante de separación de 300 mm/minutos. Tras cada separación se llevó a cabo una nueva adhesión de la película 3 y el estratificado, mediante un dispositivo de arrollado (peso de 2 kg, velocidad 10 mm/seg). En la siguiente tabla está indicada la potencia media durante la separación constante y la fuerza máxima ejecutada en N/10 mm.

5

Cantidad de separaciones efectuadas	Ejemplo 1 fuerza media	Ejemplo 1 fuerza máxima	Ejemplo 2 (comparación) fuerza media	Ejemplo 2 (comparación) fuerza máxima	Ejemplo 3 (comparación) fuerza media	Ejemplo 3 (comparación) fuerza máxima
1	7,6	8,8	3,8	4,1	4,8	5,3
2	1,2	1,5	<0,5	<0,5	0,4	0,9
3	1,4	1,7	quiebre	quiebre	0,5	0,8
4	1,5	1,7			0,4	0,9
5	1,4	1,6	<	0,5	<	0,5
6	1,3	1,4			quiebre	quiebre
7	1,4	1,6				
8	1,4	1,6				
9	1,2	1,4				
10	1,3	1,5				
Imagen de quiebre	K	K	K	K	K	K
K: Quiebre de cohesión						

REIVINDICACIONES

1. Estratificado multicapa compuesto por, al menos

a) un portador

b) una capa de material adhesivo por presión y

5 c) una capa sellable,

en donde la capa de material adhesivo por presión se encuentra entre el portador y la capa sellable, **caracterizado porque el** material adhesivo por presión contiene una sustancia aglutinante polimérica con una temperatura de transición vítrea de -60 a -0 °C y una proporción de gel inferior a 50 % en peso (en adelante, denominado polímero adhesivo), **caracterizada porque** en el caso del polímero adhesivo se trata de un producto polimerizado por emulsión.

10

2. Estratificado multicapa acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso del portador se trata de una película de polímero transparente, de una película metálica o de una película de polímero metalizada.

3. Estratificado multicapa acorde a la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** en el caso del portador se trata de una película de poliolefina o de poliéster.

15

4. Estratificado multicapa acorde a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en el caso del portador se trata de un compuesto de diferentes materiales, por ejemplo, de papel y polietileno.

5. Estratificado multicapa acorde a una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la capa de material adhesivo y el polímero adhesivo no contienen acetato de vinilo (ni en forma libre ni polimerizada).

20

6. Estratificado multicapa acorde a una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el polímero adhesivo consiste en, al menos, 60 % en peso de alquil(met)acrilatos C₁ a C₂₀.

7. Estratificado multicapa acorde a una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el polímero adhesivo presenta una proporción de gel inferior a 40 % en peso.

8. Estratificado multicapa acorde a una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la capa sellable consiste en un polímero sólido a temperatura ambiente.

25

9. Estratificado multicapa acorde a una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la capa de sellado se puede obtener mediante recubrimiento con una película de polímero o laminado de una solución polimérica en agua.

10. Utilización de un estratificado multicapa acorde a una de las reivindicaciones 1 a 9 como componente sellable, por ejemplo, recipiente o película de cubrición de un embalaje resellable.

30

11. Procedimiento para el embalaje de mercancías en embalajes resellables **caracterizada porque** un estratificado multicapa acorde a una de las reivindicaciones 1 a 9 es una parte constitutiva del embalaje resellable.

12. Embalaje resellable obtenido gracias a la utilización de un estratificado acorde a una de las reivindicaciones 1 a 9.