

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 807**

51 Int. Cl.:  
**B32B 7/04** (2006.01)  
**B32B 27/30** (2006.01)  
**B65D 77/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09727619 .0**  
96 Fecha de presentación: **30.03.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2265440**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2010**

54 Título: **Empleo de polímeros de acrilato fundibles para la producción de capas autoadhesivas**

30 Prioridad:  
**31.03.2008 EP 08153759**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.04.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:  
**BEYERS, Cornelis Petrus;**  
**KIRSCH, Stefan y**  
**LICHT, Ulrike**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 377 807 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Empleo de polímeros de acrilato fundibles para la producción de capas autoadhesivas

La presente invención se refiere al empleo de polímeros fundibles de acrilato para la producción de capas autoadhesivas en empaques resellables. La invención se refiere además a láminas multicapas, que exhiben una capa autoadhesiva a base de polímeros fundibles de acrilato, un método para la producción de estas láminas multicapas así como el empleo de estas láminas multicapas para la producción de empaques resellables.

Los empaques resellables con un mecanismo de cierre que están en contacto con adhesivos son conocidos desde hace tiempo, por ejemplo de EP-A 160975, EP-A 1460117, EP-A 1676785, BE 1010387, WO 90/07427, WO 2004/014757 y WO 2007/012621.

- 10 Los empaques resellables exhiben en general un recipiente (bandeja), el cual contiene el objeto que va a ser empacado y una lámina de cierre unida con el recipiente mediante un sello, comúnmente también lámina de tapa, es decir el recipiente y la lámina de cierre están unidos uno a otro permanentemente por una capa de sellado. Con la primera apertura del empaque se expone una capa autoadhesiva pegajosa permanente (capa autoadhesiva), dispuesta entre el sellado y el recipiente o entre el sellado y la lámina de cierre, por ejemplo mediante rasgado de la
- 15 capa de sellado en el ámbito de la unión de sellado. Una capa autoadhesiva pegajosa permanente garantiza una apertura y cierre repetibles del empaque.

- 20 Típicamente, la capa autoadhesiva en los empaques resellables está integrada en un material laminado. Este material laminado exhibe una capa autoadhesiva dispuesta sobre un soporte de láminas (soporte laminar), el cual por su parte está cubierto con una capa sellable. Entre el verdadero soporte y la capa autoadhesiva, pero también entre la capa sellable y la capa autoadhesiva pueden estar dispuestas capas de barrera. Este material laminado puede formar tanto el recipiente como también la lámina de tapado.

- 25 Sobre la capa autoadhesiva se establecen una serie de exigencias. Por un lado la acción adhesiva debería ser suficientemente fuerte también después de repetidas aperturas y cierres, para alcanzar una buena capacidad de ser resellado. Por otro lado la fuerza máxima que surge en la apertura no debería ser tan alta, para garantizar simultáneamente una apertura lo menos brusca posible, no menos importante porque por otro lado existe el peligro de un rasgado de la lámina de cierre. Además, la capa autoadhesiva debería tener el menor olor posible. Además, la lámina adhesiva debería poder incorporarse fácilmente en la disposición deseada de cierre.

- 30 Frecuentemente, los adhesivos empleados en el estado de la técnica para la producción de empaques resellables no son capaces de satisfacer estas exigencias, o lo hacen sólo parcialmente. En particular, en muchos adhesivos, por ejemplo aquellos a base de copolímeros de bloque de estireno-butadieno o copolímeros de bloque de estireno-isopreno, es necesario proveer una capa de barrera entre la capa de sellado y la capa de adhesivo, para impedir un contacto de los componentes de la capa autoadhesiva, como plastificante y pegante, capaces de migrar hacia el objeto empacado. Con esto aumenta el esfuerzo y con ello también los costos para la producción del empaque. En muchos casos se reduce claramente nuevamente el efecto adhesivo después de muchas aperturas y cierres, de modo que no se garantiza ya un cierre eficaz. Además es deseable una ausencia de olor, la cual no es dada en general con el empleo de adhesivos que contienen acetato de vinilo y adhesivos a base de los copolímeros de bloque arriba mencionados.

- 40 De allí que el objetivo de la invención fue poner a disposición adhesivos libres de olor para empaques resellables, los cuales satisfagan los criterios mencionados al principio y que solucionen las desventajas que surgen con los adhesivos comúnmente empleados para este propósito.

Se encontró ahora que éste y otros objetivos son solucionados mediante los polímeros de acrilato descritos en detalle en lo que sigue.

- 45 De modo correspondiente, la presente invención se refiere al empleo de polímeros de acrilato con una temperatura de transición al vidrio por debajo de  $-20^{\circ}\text{C}$ , determinada según ASTM-D 3418/82, los cuales contienen copolimerizado 1 a 30 mmol de fotoiniciador por kg de polímero de acrilato, para la producción de capas autoadhesivas en empaques resellables, donde el polímero de acrilato está constituido de monómeros M monoetilénicamente insaturados y el fotoiniciador, donde el monómero M incluye:

- a) por lo menos 80 % en peso, referido al peso total del polímero de acrilato, de monómero A, elegido de entre alquilacrilatos  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ ,
- 50 b) 1 a 20 % en peso de monómero B, elegido de entre  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilmetacrilatos, metilacrilato y etilacrilato;

c) hasta 10 % en peso de monómeros C monoetilénicamente insaturados no aromáticos, que son elegidos de entre ácidos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, amidas de ácidos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, los mono-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilésteres de ácidos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, y los hidroxialquilésteres de ácidos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados;

donde las fracciones en peso de los monómeros A, B y C suman 100 % en peso.

La invención está ligada con una serie de ventajas. De este modo, los polímeros empleados de acrilato de acuerdo con la invención permiten la producción de empaques resellables libres de olor que son adecuados en particular para alimentos, sin que se requiera la capa de barrera entre la capa de adhesivo y la capa de sellado. Los polímeros de acrilato son libres de olor y permiten la producción de empaques con baja generación de olor. Ellos garantizan buenas propiedades de uso, es decir una buena capacidad para ser sellados nuevamente después de varios usos y apertura homogénea, sin mayor necesidad de fuerza.

Se garantiza entonces una buena capacidad para ser sellado nuevamente después de muchos usos, cuando después de abrir/cerrar por 10 veces la fuerza de adhesión también es suficiente para un cierre confiable. Por regla general este es el caso de una fuerza de adhesión, determinada según Finat Nr. 1 (ángulo de 180°, velocidad constante de tiro 300 mm/min), de por lo menos 0,5 N/10 mm. Por regla general se garantiza entonces una apertura homogénea cuando la fuerza máxima en la apertura, determinada según Finat Nr. 1 (ángulo 180°, velocidad constante de tiro 300 mm/min), no supera 15 N/10 mm, en particular 10 N/mm y especialmente 8 N/mm.

Los polímeros de acrilato empleados de acuerdo con la invención son conocidos a partir del estado de la técnica, por ejemplo a partir de la EP-A 246848, EP-A 445641, WO 01/23489, la WO 2004/058834 y la WO 2006/058694.

Los polímeros de acrilato empleados de acuerdo con la invención contienen copolimerizados por lo menos 80 % en peso, en particular por lo menos 85 % en peso y especialmente por lo menos 90 % en peso de alquilacrilatos C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, referido al peso total del polímero de acrilato. En lo que sigue, éstos monómeros son denominados como monómero A.

El radical alquilo en los alquilacrilatos C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> está ligado preferiblemente sobre un átomo de C primario o secundario al átomo de oxígeno del grupo acrililoxi y exhibe en particular 3 a 12 átomos de C y especialmente 4 a 10 átomos de C. Son también adecuadas las mezclas de alquilacrilatos C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, donde los radicales alquilo exhiben el mismo o un diferente número de átomos de C, donde el valor promedio de átomos de C está preferiblemente en el rango de 3 a 12 y en particular en el rango de 4 a 10 (promedio molar). Son ejemplos de alquilacrilatos C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> preferidos propilacrilato, isopropilacrilato, n-butilacrilato, isobutilacrilato, 2-butilacrilato, n-pentilacrilato, 2-pentilacrilato, isopentilacrilato, 2-metilpentilacrilato, n-hexilacrilato, 2-hexilacrilato, 2-metilhexilacrilato, 2-etilhexilacrilato, n-heptilacrilato, 2-heptilacrilato, 2-metilheptilacrilato, 2-propilheptilacrilato, n-octilacrilato, isooctilacrilato, n-nonilacrilato, isononilacrilato, n-decilacrilato e isodecilacrilato así como mezclas de estos monómeros. Se prefiere particularmente el alquilacrilato C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> elegido de entre n-butilacrilato, isobutilacrilato, 2-butilacrilato, n-hexilacrilato, 2-hexilacrilato, 2-etilhexilacrilato, 2-propilheptilacrilato y sus mezclas.

Aparte de los alquilacrilatos C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> previamente mencionados y de los fotoiniciadores, los polímeros de acrilato contienen otros monómeros B monoetilénicamente insaturados y dado el caso copolimerizados monómeros C, diferentes de los monómeros A y B.

Los monómeros B son alquilmacrilatos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ver 4a. Metacrilato y etilacrilato, en particular metilacrilato y metilmacrilato. Su proporción, referida al peso total de polímero de acrilato está en el rango de 1 a 20 % en peso y en particular en el rango de 5 a 15 % en peso, referido al peso total del monómero que forma el polímero de acrilato.

Los monómeros C son no aromáticos y ácidos o neutros. Entre ellos se cuentan en particular aquellos con una elevada solubilidad en agua de por regla general por lo menos 80 g/l a 25 °C y 1013 mbar. Su proporción, referida al peso total del polímero de acrilato, no excede 10 % en peso y está frecuentemente en el rango de 0,1 a 10 % en peso y en particular en el rango de 0,5 a 8 % en peso, referido al peso total del monómero que forma el polímero de acrilato.

Como monómeros C ácidos entran en consideración ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturados como ácido acrílico y ácido metacrílico, ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturados como ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico y mono-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilésteres, en particular mono-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilésteres de ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturados, como monometilmaleato, monobutilmaleato y monometilfumarato.

Como monómeros C neutros entran en consideración las amidas de ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturados como acrilamida y metacrilamida, así como hidroxialquilésteres de ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturados como hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilacrilato y hidroxipropilmetacrilato.

5 Los polímeros de acrilato empleados de acuerdo con la invención contienen copolimerizado además por lo menos un fotoiniciador. Tales polímeros de acrilato son entrelazables con luz UV. Mediante la irradiación con luz rica en energía, en particular luz UV, el fotoiniciador causa un entrelazamiento del polímero de acrilato, preferiblemente mediante una reducción química de injerto del fotoiniciador con una cadena de polímero espacialmente vecina.

10 Preferiblemente el fotoiniciador es elegido de modo que con la radiación con luz UV él no escinde componentes de bajo peso molecular. Preferiblemente es uno como metilmetacrilato, etilmetacrilato, propilmetacrilato, isopropilmetacrilato, n-butilmetacrilato y tert.-butilmetacrilato

Sustractor de H. En particular del fotoiniciador es un fotoiniciador del tipo Norrish 2. En particular el fotoiniciador es elegido de modo que ocurre un entrelazamiento mediante inserción de un grupo carbonilo del fotoiniciador en un enlace vecino C-H, con información de una agrupación -C-C-O-H.

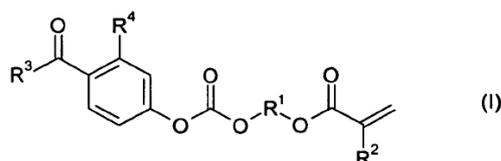
15 Preferiblemente el fotoiniciador es elegido de modo que él puede ser activado por la radiación con luz UV en el rango de longitud de onda de 220 a 350 nm, en particular en el rango de 250 a 300 nm. En otras palabras, el fotoiniciador es elegido preferiblemente de modo que su banda principal de absorción está en el rango de 220 a 350 nm, en particular en el rango de 250 a 300 nm.

20 De acuerdo con la invención, el polímero de acrilato acorde con la invención contiene copolimerizado 1 a 30 mmol, en particular 2 a 20 mmol y especialmente 5 a 15 mmol mol de fotoiniciador por kg de polímero de acrilato.

Los fotoiniciadores que pueden ser copolimerizados preferiblemente son acetofenona y derivados de benzofenona, los cuales contienen por lo menos uno, preferiblemente un grupo etilénicamente insaturado. El grupo etilénicamente insaturado es preferiblemente un grupo acrililo o metacrililo.

25 El grupo etilénicamente insaturado puede estar unido directamente al anillo fenilo de la acetofenona o derivados de benzofenona. En general, entre el anillo fenilo y el grupo etilénicamente insaturado se encuentra un grupo espaciador (que mantiene la brecha). El grupo espaciador puede contener por ejemplo hasta 30 átomos de C.

Por ejemplo en EP-A 346734, EP-A 377199 y EP-A 486897 se describen derivados adecuados de acetofenona o benzofenona, sobre lo cual se hace aquí referencia. Los derivados preferidos de la acetofenona y benzofenona son aquellos de la fórmula I



30 donde R<sup>1</sup> representa un radical orgánico bivalente con por lo menos 2 y hasta 30 átomos de C, R<sup>2</sup> representa un átomo de H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y R<sup>3</sup> representa un, dado el caso, grupo fenilo sustituido o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y R<sup>4</sup> representa hidrógeno, o R<sup>3</sup> forma conjuntamente con R<sup>4</sup> un grupo alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, donde uno de los grupos CH<sub>2</sub> vecinos al grupo carbonilo puede ser reemplazado por oxígeno.

35 Dado el caso sustituido significa que el grupo fenilo puede exhibir 1, 2, 3 o 4 sustituyentes elegidos entre halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> representa un radical hidrocarburo saturado con 1 a 4 átomos de C como metilo, etilo, n-propilo, 2-propilo, n-butilo, 2-butilo y 2-metilpropilo.

40 Un radical orgánico bivalente representa un radical aromático, alifático o cicloalifático, el cual exhibe 2 a 30 átomos de carbono y el cual está constituido preferiblemente de 2 a 30 átomos de carbono, 0 a 4 átomos de oxígeno y átomos de hidrógeno. Preferiblemente es un radical orgánico alifático o cicloalifático y en particular un radical alquileno.

Alquilo representa un radical de hidrocarburo bivalente saturado, el cual es lineal o ramificado y el cual por regla general exhibe 2 a 30, preferiblemente 2 a 10 y en particular 2 a 8 átomos de C. Son ejemplos de alquileo 1,2-etanodiilo, 1,2-propanodiilo, 1,3-propanodiilo, 1,4-butanodiilo, 1,5-pentanodiilo, 1,6-hexanodiilo, 1,7-heptanodiilo, 2-metilo-1,4-butanodiilo y 1,8-octanodiilo.

- 5 R<sup>1</sup> representa de modo particularmente preferido un grupo alquileo con 2 a 30 y preferiblemente 2 a 10 átomos de C, en particular un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>. R<sup>2</sup> representa en particular hidrógeno o metilo. R<sup>3</sup> representa de modo particularmente preferido un grupo metilo o un grupo fenilo.

- 10 Preferiblemente en esencia, aparte de los fotoiniciadores, los polímeros de acrilato no contienen copolimerizado ningún monómero aromático, es decir menos de 1 % en peso, en particular menos de 0,1 % en peso, referido al polímero de acrilato.

- 15 Preferiblemente el polímero de acrilato empleado para la producción de acuerdo con la invención de la capa autoadhesiva, es decir el polímero de acrilato antes de la radiación con UV, está esencialmente no entrelazado. De modo correspondiente, preferiblemente el polímero de acrilato no contiene copolimerizado esencialmente, es decir menos de 1 % en peso, en particular menos de 0,1 % en peso, referido al polímero de acrilato, de monómero varias veces etilénicamente insaturado.

Preferiblemente el polímero de acrilato esencialmente no contiene copolimerizado ningún, es decir menos de 1 % en peso, en particular menos de 0,1 % en peso, referido al polímero de acrilato, de monómero que es diferente a los monómeros A, B, C y al fotoiniciador. En otras palabras, el polímero de acrilato está constituido en por lo menos 99 % en peso, en particular en por lo menos 99,9 % en peso de los monómeros A, B, C y del fotoiniciador.

- 20 El polímero de acrilato está constituido en particular de monómeros M monoetilénicamente insaturados y el fotoiniciador, donde el monómero M incluye:

a) por lo menos 80 % en peso, por ejemplo 80 a 99 % en peso, en particular 85 a 95 % en peso, de por lo menos un monómero A como se definió anteriormente, el cual en particular es elegido de entre alquilacrilatos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, donde el radical alquilo está unido sobre un átomo de C primario o secundario al átomo de oxígeno del grupo acrililoxi;

- 25 b) 1 a 20 % en peso, en particular 5 a 15 % en peso de por lo menos un monómero B, elegido de entre alquilmetacrilatos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, metilacrilato y etilacrilato, en particular entre metilmetacrilato y metilacrilato;

- 30 c) hasta 10 % en peso, en particular 0 a 8 % en peso o 0,1 a 8 % en peso de uno o varios monómeros C no aromáticos monoetilénicamente insaturados, los cuales son elegidos preferiblemente de entre ácidos mono carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturados, amidas de ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturados, los monoalquil-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-ésteres de ácidos carboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturados, y los hidroxialquilésteres de ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturados y especialmente de entre ácido acrílico y ácido metacrílico así como los hidroxialquilésteres del ácido acrílico y el ácido metacrílico;

donde las fracciones en peso de los monómeros A, B y C suman 100 % en peso.

- 35 Preferiblemente, los polímeros de acrilato son fluidos a temperaturas elevadas de por ejemplo 130 °C, es decir ellos se calientan sin descomposición a esta temperatura o por encima de ella y exhiben entonces una baja viscosidad. Preferiblemente los polímeros de acrilato se calientan sin descomposición a una temperatura de hasta 250 °C o más. La viscosidad cero de cizallamiento del polímero de acrilato a 130 °C está en particular en el rango de 10 a 200 Pa·s. Los polímeros de acrilato preferidos exhiben a 130 °C una viscosidad cero de cizallamiento en el rango de 20 a 40 Pa·s. Las viscosidades cero de cizallamiento pueden ser determinadas mediante reometría de oscilación, la valoración de los datos ocurre según Carreau-Gahleitner.

- 45 El polímero de acrilato tiene preferiblemente un valor K de 20 a 90, particularmente preferido de 30 a 80, y en particular de 40 a 70, medido en tetrahidrofurano (solución al 1 % en peso, 21 °C). El valor K según Fikentscher (Fikentscher - Cellulosechemie 1932, vol. 13, pp. 58-64 y pp. 71-74) es determinado con la viscosidad de la solución de polímero y es una medida del peso molecular de los polímeros.

- 50 El peso molecular promedio numérico del polímero de acrilato empleado de acuerdo con la invención está típicamente en el rango de 5000 a 100000 Dalton, en particular en el rango de 10000 a 50000 Dalton. El peso molecular promedio numérico de los polímeros empleados de acuerdo con la invención está típicamente en el rango de 20000 a 1000000 Dalton, en particular en el rango de 50000 a 500000 Dalton. Los pesos moleculares aquí indicados son aquellos como los determinados según métodos estándar mediante cromatografía de permeación por gel (GPC).

- 5 La temperatura de transición al vidrio (T<sub>g</sub>) del polímero de acrilato empleado de acuerdo con la invención es preferiblemente de -60 a -20 °C, en particular -55 a -25 °C y particularmente preferido -50 a -30 °C. La temperatura de transición al vidrio del polímero A se determina mediante métodos comunes como análisis térmico diferencial o calorimetría de barrido diferencial (ver por ejemplo ASTM 3418/82, denominada "temperatura de punto medio"). El experto puede determinar la temperatura de transición al vidrio mediante la elección de monómeros adecuados o bien combinaciones de monómeros y puede calcular la temperatura de transición al vidrio mediante la ecuación de Fox, tomando como base las temperaturas conocidas de transición al vidrio de homopolímeros de los monómeros que constituyen el polímero de acrilato.
- 10 Los polímeros de acrilato son producidos típicamente mediante copolimerización de los componentes monoméricos (monómeros constituyentes, es decir alquilacrilatos C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, fotoiniciador y dado el caso otros monómeros B y C) bajo las condiciones de una polimerización por radicales libres. Para esto se polimeriza el monómero empleando los iniciadores comunes de polimerización así como dado en caso los reguladores, donde se polimeriza en seco o en solución a las condiciones normales de temperatura.
- 15 Preferiblemente los polímeros se obtienen mediante polimerización de los monómeros en solventes (polimerización en solución), en particular en solventes de un punto de ebullición de 50 a 150 °C, preferiblemente de 60 a 120 °C. La polimerización en solución ocurre empleando las cantidades comunes de iniciadores de polimerización, que están en general en 0,01 a 10 % en peso, en particular en 0,1 a 4 % en peso, referido al peso total de los monómeros.
- 20 La polimerización del monómero constituyente del polímero de acrilato puede ser ejecutada en una o varias etapas, según el método de lote o el método de alimentación. Preferiblemente, para reducir el contenido de monómero residual, a la verdadera polimerización de los componentes monoméricos sigue una postpolimerización.
- 25 Como solventes pueden emplearse en particular alcoholes, como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol e iso-butanol, preferiblemente isopropanol y/o isobutanol, hidrocarburos como tolueno y en particular gasolina de un punto de ebullición de 60 a 120 °C, cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, alquilésteres C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de ácidos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> monocarboxílicos alifáticos y ácidos C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> dicarboxílicos alifáticos, en particular acetato del etilo así como mezclas de solventes de los tipos mencionados.
- 30 Como iniciadores de polimerización entran en consideración en la polimerización en solución por ejemplo azocompuestos, peróxidos e hidroperóxidos como cetona-peróxidos, acilperóxidos, peroxoalquilésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, alquilperóxidos y alquilhidroperóxidos.
- 35 Después de la polimerización en solución, los solventes pueden ser separados dado el caso bajo presión reducida, donde se trabaja a temperaturas elevadas, por ejemplo en el rango de 100 a 150 °C. Los polímeros pueden ser empleados entonces en estado libre de solvente, es decir como fundidos. En muchos casos también es ventajoso producir los polímeros mediante polimerización en seco, es decir sin aplicación común de un solvente, donde puede trabajarse en el modo de lote o también de modo continuo, por ejemplo según las indicaciones de US-PS 4,042,768.
- 40 Los polímeros de acrilato empleados de acuerdo con la invención están preferiblemente en forma esencialmente libre de solventes y son empleados preferiblemente en forma esencialmente libre de solvente. En forma esencialmente libres de solvente significa que el contenido residual de solventes, por ejemplo solventes orgánicos y/o agua, está por debajo de 1 parte en peso, en particular por debajo de 0,5 partes en peso, particularmente preferido por debajo de 0,2 partes en peso, de modo muy particularmente preferido por debajo de 0,1 partes en peso o bien por debajo de 0,08 partes en peso, referido a 100 partes en peso de polímero de acrilato o bien referido a 100 partes en peso de la mezcla adhesiva empleada. Preferiblemente la fracción total de componentes orgánicos volátiles (contenido de VOC, determinado por medio cromatografía de gases según DIN ISO 11890-2) está por debajo de 2000 ppm, especialmente por debajo de 1000 ppm o por debajo de 800 ppm (partes en peso). Como compuestos volátiles aplican aquellos que a presión normal exhiben un punto de ebullición por debajo de 250 °C.
- 45 Los polímeros de acrilato son adecuados para la producción de revestimientos pegajosos permanentes, es decir como adhesivos, para la producción de empaques resellables. Los polímeros de acrilato son empleados con este propósito como tales o como mezclas adhesivas junto con aditivos adhesivos como materiales de relleno, colorantes, promotores de adhesividad (resinas adherentes) o agentes modificadores de flujo. Sin embargo, el empleo de agentes modificadores de flujo, sustancias de relleno y promotores de adhesividad no es necesario. De allí que en una forma preferida de operar, los polímeros de acrilato preferidos son empleados para la producción de capas autoadhesivas esencialmente sin promotor de adhesividad. Así mismo, preferiblemente los polímeros de acrilato son empleados sin agentes modificadores de flujo. Así mismo, preferiblemente se emplean los polímeros de acrilato esencialmente sin sustancias de relleno.
- 50 En una forma particularmente preferida de operar, los polímeros de acrilato acordes con la invención son empleados como tales, es decir esencialmente libres de otros componentes. "Esencialmente libres" o bien "esencialmente sin"

significa que la fracción de los respectivos componentes equivale a menos de 1 % en peso, en particular inferior a 0,5 o 0,1 % en peso, referido al polímero de acrilato.

5 Como ya se ilustró al principio, los empaques resellables exhiben típicamente por lo menos un elemento de empaque con una capa autoadhesiva. Estos elementos de empaques están arreglados típicamente como láminas multicapas, en lo que sigue definidos también como laminados o laminados de hojas. Estas láminas multicapas incluyen:

- a) una lámina soporte,
- b) una capa autoadhesiva, y
- c) una capa sellable,

10 donde la capa autoadhesiva está dispuesta entre la lámina de soporte y la capa sellable.

15 La capa autoadhesiva está dispuesta sobre el soporte. Entre el soporte y la capa autoadhesiva pueden encontrarse otras capas, por ejemplo barreras de migración a los gases o al agua, o promotores de adherencia. En una forma preferida de operar, tales otras capas no son necesarias y la capa autoadhesiva se encuentra inmediatamente sobre el soporte. De modo correspondiente, las capas pueden ser aplicadas también por ejemplo sobre el reverso del soporte.

20 Así mismo, entre la capa autoadhesiva y la capa sellable puede estar dispuesta una o varias otras capas, por ejemplo capas que forman una barrera contra gases indeseados (oxígeno, vapor de agua), que garantizan una protección contra UV, que actúan como captadores de oxígeno o protectores contra la migración o que sirven como promotores de adherencia. En una forma preferida de operar, tales otras capas no son necesarias y la capa sellable puede ser aplicada inmediatamente sobre la capa autoadhesiva.

De acuerdo con la invención, la capa autoadhesiva incluye por lo menos un polímero de acrilato como se definió antes. Para el ajuste de sus propiedades de adhesividad, éste es entrelazado mediante radiación UV. Tales láminas multicapas son nuevas y así mismo objeto de la presente invención. En particular, la capa autoadhesiva consiste en un polímero de acrilato entrelazado mediante radiación UV.

25 Se prefieren las capas autoadhesivas que son obtenibles mediante radiación con luz UV en el rango de longitudes de onda de 220 a 350 nm, en particular en el rango de 250 a 300 nm.

Se prefieren las capas autoadhesivas que son obtenibles mediante radiación con luz UV con una dosis de radiación de 0,5 a 20 mJ/cm<sup>2</sup>, en particular 1 a 15 mJ/cm<sup>2</sup> y especialmente 1,5 a 10 mJ/cm<sup>2</sup>.

30 El espesor de las capas autoadhesivas asciende en general a 1 a 50 µm, en particular 2 a 40 µm y especialmente 5 a 30 µm. Esto corresponde a un espesor promedio de revestimiento de 1 a 50 g/m<sup>2</sup>, en particular 2 a 40 g/m<sup>2</sup> y especialmente 5 a 30 g/m<sup>2</sup> de sustancia adhesiva o bien polímero de acrilato.

Por regla general, el soporte es una lámina de polímero, la cual dado el caso puede formar un compuesto con otros materiales, por ejemplo con metal (por ejemplo láminas de polímero metalizadas) o con papel.

35 En particular entran en consideración láminas de polímero, preferiblemente láminas transparentes de polímero o sus compuestos con otros materiales, en particular láminas metalizadas de polímero. Son ejemplos de láminas de polímero por ejemplo láminas de poliolefina, poliéster o poliacetato. Son adecuados también los coextrudidos de diferentes polímeros, por ejemplo láminas de poliéster/poliacetato.

40 Como láminas de poliolefina entran en consideración por ejemplo aquellas de polietileno, polipropileno, en particular polipropileno orientado. Se prefieren las láminas de poliéster, por ejemplo aquellas de polialquilenftalato o polialquiltereftalato, donde se prefieren particularmente láminas de polietilentereftalato (PET), que puede ser cristalino (c-PET) o amorfo (a-PET).

45 En una forma preferida de operar de la invención, la lámina de soporte es una lámina polimérica transparente, preferiblemente una lámina transparente de poliolefina, poliéster o poliacetato, en particular una lámina transparente de poliolefina y en especial una lámina transparente de polietileno o de polipropileno. En el sentido de la invención, transparente significa que la lámina no está impresa, no está forrada con un material impermeable a la luz como papel, una lámina impresa o lámina metálica y es esencialmente no coloreada. Esencialmente no coloreada significa que la lámina de polímero contiene menos de 0,1 % en peso, en particular menos de 0,05 % en peso y

especialmente menos de 0,01 % en peso de componentes que dan color, como colorantes y pigmentos, referido a la masa de la lámina de polímero.

5 El espesor del polímero asciende preferiblemente a 5 a 500  $\mu\text{m}$ , particularmente preferido 10 a 300  $\mu\text{m}$ , en particular 15 a 250  $\mu\text{m}$ . En el caso de una lámina para tapar, el espesor del soporte típicamente está en el rango de 5 a 100  $\mu\text{m}$ . En tanto el material de la lámina forme el recipiente, el espesor del soporte está típicamente en el rango de 50 a 500  $\mu\text{m}$ .

El soporte puede estar por ejemplo también impreso o estar forrado con la lámina impresa.

El soporte puede ser también tratado previamente con una capa base. Sin embargo, por regla general una capa base no es necesaria.

10 En las láminas multicapas acordes con la invención, sobre la capa autoadhesiva está dispuesta una capa sellable. "Sellable" significa que ésta capa puede ser unida con otro sustrato a elevada temperatura, preferiblemente 30 a 200  $^{\circ}\text{C}$ , de modo particularmente preferido 70 a 120  $^{\circ}\text{C}$ , y elevada presión, preferiblemente a una presión de 1 a 20 bar, de modo particularmente preferido de 1 a 5 bar. En general, una unión así (sellada) es llevada a cabo bajo presión y/o temperatura elevadas, después de que se ha aplicado el objeto que va a ser empacado.

15 Como capas sellables son adecuados todos los polímeros y sistema de polímeros que son sellables, es decir que a presiones y temperaturas suficientes, la capa de sellado formada puede ser soldada con otra capa, es decir ser unida de manera duradera. Esta otra capa puede consistir también en el mismo polímero o en otro polímero. "Unido de manera duradera" significa que la unión no puede ser abierta de modo no destructivo.

20 La capa sellable está formada preferiblemente de polímeros que a temperatura ambiente (21  $^{\circ}\text{C}$ , 1 bar) son antiadherentes, es decir la película formada de polímero no es pegajosa. De modo particularmente preferido el polímero es antiadherente a +50  $^{\circ}\text{C}$ .

25 La capa sellable c) consiste preferiblemente en un polímero que está constituido en por lo menos 20 % en peso, particularmente por lo menos 40 % en peso, particularmente preferido por lo menos 60 % en peso, de modo particularmente preferido por lo menos hasta 80 % en peso y especialmente hasta por lo menos 90 % en peso o hasta por lo menos 95 % en peso o hasta por lo menos 99 % en peso de por lo menos una olefina  $\text{C}_2\text{-C}_6$ . Tales polímeros son denominados en lo que sigue poliolefinas cortas. Como olefinas  $\text{C}_2\text{-C}_6$  se mencionan en particular etileno o propileno. Los polímeros preferidos para la capa sellable son homopolímeros de las olefinas, en particular polietileno o bien polipropileno o sus copolímeros.

30 De modo particularmente preferido, la capa sellable está constituida de un polímero que consiste en más del 60 % en peso de etileno. De modo particularmente preferido, la capa sellable consiste en polietileno (PE).

Para la capa sellable pueden emplearse homo o copolímeros de bajo peso molecular de las mencionadas olefinas, por ejemplo ceras de PE, como se describen en WO 2007/012621. Son adecuados también polímeros de alto peso molecular, por ejemplo polietileno (PE), que pueden ser elaborados en modo termoplástico y pueden ser extrudidos por ejemplo en forma de láminas.

35 En particular, la poliolefina sellable con sí misma, es decir la otra capa con la que debería producirse una unión duradera, es preferiblemente del mismo material.

40 La capa sellable c) puede consistir también en polímeros que están constituidos por los monómeros mencionados arriba del polímero adhesivo; sin embargo el polímero obtenido tiene que ser antiadherente, por consiguiente no es ningún adhesivo. Son en particular adecuados los polímeros que contienen copolimerizados los arriba mencionados acrilatos o metacrilatos (en lo que sigue monómeros de ácido (met)acrílico) y/o monómeros vinilaromáticos o bien mezclas de tales monómeros. Los polímeros adecuados consisten por ejemplo en más de 60 % en peso de monómeros de ácido (met)acrílico y monómeros vinilaromáticos. Bajo los nombres comerciales Johncril® se conocen soluciones acuosas de polímeros de tales poliácridatos o bien copolímeros de acrilatos y estireno que pueden ser empleados para la capa sellable. Los polímeros precedentes son adecuados en particular para el sellado  
45 con capas de otros polímeros, en particular capas de poliésteres, por ejemplo PET, poliestireno o cloruro de polivinilo.

Por regla general, el espesor de la capa sellable es de 5 a 100  $\mu\text{m}$ , en particular 10 a 80  $\mu\text{m}$  y especialmente 15 a 50  $\mu\text{m}$ .

La producción de las láminas multicapas acordes con la invención puede ocurrir de modo análogo a los métodos conocidos para la producción de láminas multicapas, donde el método incluye una radiación del polímero de acrilato aplicado como revestimiento.

Tal método incluye por regla general las siguientes etapas:

- 5 i. La aplicación de un polímero de acrilato, como se describe aquí, como revestimiento sobre la lámina de soporte;
- ii. irradiación del revestimiento con radiación UV; y
- iii. aplicación de la capa sellable sobre el revestimiento obtenido en las etapas i o ii., es decir la aplicación de la capa sellable ocurre antes o después de la irradiación en la etapa ii.

10 La aplicación del polímero de acrilato sobre las láminas de soporte puede ocurrir de modo común, donde el polímero de acrilato es aplicado típicamente en forma líquida. Por ejemplo, sobre el soporte puede aplicarse el polímero de acrilato a partir de una solución del mismo en uno de los solventes orgánicos previamente mencionados y secar el revestimiento así obtenido.

15 Preferiblemente se aplica el polímero de acrilato libre de solvente sobre el soporte como "fundido", a temperatura elevada. La aplicación del fundido de polímero de acrilato ocurre preferiblemente a una temperatura en el rango de 80 a 250 °C, en particular a una temperatura en el rango de 100 a 180 °C. Preferiblemente, el fundido de polímero de acrilato exhibe una viscosidad de cizallamiento cero en el rango de 10 a 200 Pa·s, en particular en el rango de 20 a 150 Pa·s.

El polímero de acrilato puede ser aplicado sobre el soporte como formulación con aditivos adhesivos. Preferiblemente es aplicado sobre el soporte como tal, es decir esencialmente libre de aditivos adhesivos.

20 Por regla general, la cantidad de polímero de acrilato en la aplicación es elegida de modo que resulta un espesor de revestimiento de 1 a 50 g/m<sup>2</sup>, en particular 2 a 40 g/m<sup>2</sup> y especialmente 5 a 30 g/m<sup>2</sup> de adhesivo o bien de polímero de acrilato.

25 El revestimiento obtenido en la aplicación es, dado el caso después de una etapa de secado para la eliminación del solvente, irradiado con radiación UV, para alcanzar un entrelazamiento del polímero de acrilato. Preferiblemente ocurre una irradiación con luz UV en el rango de longitud de onda de 220 a 350 nm, en particular en el rango de 250 a 300 nm. Preferiblemente se elige una dosis de radiación en el rango de 0,5 a 20 mJ/cm<sup>2</sup>, en particular 1 a 15 mJ/cm<sup>2</sup> y especialmente 1,5 a 10 mJ/cm<sup>2</sup> o 1,5 a 8 mJ/cm<sup>2</sup>.

30 La radiación del revestimiento puede ocurrir directa o indirectamente. En el caso de la radiación directa, se irradia el lado revestido antes de la aplicación de la capa sellable, es decir el lado de la lámina de soporte revestido con los polímeros de acrilato apunta en la dirección de la fuente de radiación. En el caso de la irradiación indirecta, la irradiación ocurre bien sea a través de la lámina de soporte, es decir el lado no revestido de la lámina soporte apunta en la dirección de la fuente de radiación, o a través de la capa sellable.

35 Se prefiere la radiación indirecta a través de la capa sellable, en particular cuando la capa sellable es una capa de poliolefina como se describió antes y de modo particularmente preferido cuando la capa sellable está constituida de un polímero que consiste en más de 60 % en peso, en particular hasta por lo menos 80 % en peso, de modo particularmente preferido hasta por lo menos 90 % en peso o hasta por lo menos 95 % en peso o hasta por lo menos 99 % en peso de etileno. En particular, preferiblemente la capa sellable consiste en polietileno (PE).

40 La irradiación indirecta a través de la lámina de soporte es entonces adecuada naturalmente cuando la lámina de soporte es transparente, en particular cuando es una lámina transparente de polímero, por ejemplo una lámina transparente de poliolefina, de poliéster o poliacetato, en particular una lámina transparente de poliolefina y especialmente una lámina transparente de polietileno o polipropileno.

Sobre la capa autoadhesiva así obtenida se aplica inmediatamente (o dado el caso después de aplicar una capa de barrera) una capa sellable. La capa sellable pueden ser aplicada también sobre el revestimiento no entrelazado y ejecutarse a continuación una irradiación con luz UV, lo cual se prefiere de acuerdo con la invención.

45 La capa sellable puede ser forrada como lámina de polímero sobre la capa autoadhesiva. La capa de sellado c) puede ser producida a partir de soluciones de polímero o dispersiones de polímero, donde se prefieren las soluciones de polímero o dispersiones de polímero en agua. La capa sellable se forma entonces mediante la formación de película y eliminación del agua de las soluciones de polímero o dispersiones de polímero.

Preferiblemente, la aplicación de la capa sellable ocurre mediante aplicación de una lámina de polímero, lo cual forma la capa sellable. La aplicación de la lámina ocurre mediante técnicas comunes de forrado, típicamente a temperaturas por debajo de la temperatura de sellado, por ejemplo a temperaturas en el rango de 20 a 70 °C. La presión está típicamente en el rango de 1 a 20 N/cm<sup>2</sup>.

- 5 Las láminas multicapas acordes con la invención son adecuadas en particular forma para la producción de empaques resellables. Consecuente con ello, la presente invención se refiere a empaques resellables, que incluyen por lo menos una de las láminas multicapas aquí descritas.

- 10 Los empaques resellables empleados de acuerdo con la invención exhiben por regla general por lo menos dos elementos de empaque unidos mutuamente sobre una capa de sellado, donde uno de los elementos de empaque es una lámina multicapas acorde con la invención. Por regla general, uno de los elementos de empaque es un recipiente que está determinado y acondicionado para la toma del objeto que va a ser empacado y el otro elemento de empaque es un cierre laminar (lámina de cierre) para el recipiente.

- 15 Si como lámina de cierre se emplea una lámina multicapas acorde con la invención, entonces los otros elementos de empaque son el recipiente; si se emplea como recipiente la lámina multicapas acorde con la invención entonces los otros elementos de empaque son la lámina de cierre.

En particular el otro elemento de empaque exhibe por lo menos en el lugar en el que debería ocurrir una unión con la lámina multicapas acorde con la invención, es decir en la unión de cierre, un revestimiento exterior de un material que es sellable con la capa sellable c) de la lámina multicapas, o bien consiste en un material tal (ver las observaciones de arriba sobre capas sellables).

- 20 En una forma preferida de operar, la lámina multicapas forma una lámina de cierre para un recipiente. El recipiente puede entonces consistir en cualquier material, por ejemplo en vidrio, papel, metal o plástico o en materiales compuestos, y respecto a su forma puede estar diseñado de cualquier modo. Según una forma preferida de operar, es un recipiente de plástico, en particular de un poliéster, por ejemplo PET, donde el recipiente está revestido en la posición que va a ser sellada con la lámina de cierre, en particular el borde, con una capacidad sellable, por ejemplo polietileno. Preferiblemente el recipiente está diseñado como una concha o caja, y exhibe en el ámbito que va a ser sellado un área de soporte para la lámina de cierre.
- 25

- 30 Según una modificación preferida, el recipiente es un recipiente plástico de un material laminado plástico, por ejemplo un recipiente de una lámina de plástico revestida con polietileno u otro material de sellado. Tales recipientes son producidos en general mediante embutición en profundidad de una lámina correspondiente. El espesor del material del recipiente está entonces típicamente en el rango de 30 a 500 µm sin capa de sellado, o bien en el rango de 50 a 500 µm con capa de sellado.

- 35 En otra forma preferida de operar, la lámina multicapas forma el recipiente. Preferiblemente el recipiente está diseñado como concha o como caja y exhibe en el ámbito que va a ser sellado un área de soporte para la lámina de cierre. Según un acondicionamiento preferido, el recipiente es un recipiente de plástico de una lámina multicapas acorde con la invención, en la cual el soporte es una lámina poliéster, en particular una lámina de PET, la cual está dotada con una capa autoadhesiva acorde con la invención y una capa sellable, en particular una capa de polietileno. Tales recipientes son en general producidos mediante embutición en profundidad de una lámina correspondiente. El espesor del material del recipiente está entonces típicamente en el rango de 30 a 500 µm sin capa de sellado, o bien en el rango de 50 a 500 µm con capa de sellado. La lámina de cierre puede entonces consistir en cualquier material, por ejemplo en papel, metal o plástico o en materiales compuestos. Según una forma preferida de operar, es una lámina de cierre de plástico, en particular de un poliéster, por ejemplo PET, donde la lámina de cierre está revestida con una capa sellable, por ejemplo polietileno.
- 40

- 45 El primer cierre de los empaques resellables, es decir el sellado o bien la compresión conjunta de los dos elementos de empaque ocurre preferiblemente a una presión de 1 a 20 bar, particularmente de 1 a 5 bar. La temperatura es preferiblemente de 70 a 250 °C, particularmente preferido 100 a 200 °C; la duración es preferiblemente 0,5 a 5 segundos, en particular 1 a 2 segundos.

Los empaques acordes con la invención son adecuados para acoger el objeto de empaque. De modo particularmente ventajoso son adecuados para el empaque de alimentos, por ejemplo productos de carne, embutidos o de queso.

- 50 Los empaques producidos empleando láminas multicapas son resellables. En la primera apertura de empaque no se rasga la unión de sellado sino la capa autoadhesiva débil, de modo que después de ello por lo menos una de las áreas de contacto de los dos elementos de empaque separados exhiben en el ámbito de contacto una capa autoadhesiva. Si en el rasgado se presenta una ruptura de cohesión en la capa autoadhesiva, ambas áreas son pegajosas. Muy frecuentemente el empaque es resellable, donde la estabilidad después de repetidos cierres apenas

disminuye. Sin embargo la fuerza máxima en la segunda y otras aperturas es comparativamente baja, lo cual mejora la facilidad para ser manipulado.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención y no se entienden como limitantes.

**Ejemplos de producción:**

- 5 La determinación del valor K ocurrió mediante determinación en una solución al 1 % en peso del polímero de acrilatos en tetrahidrofurano (a 21 °C).

Las viscosidades cero de cizallamiento indicadas se refieren a viscosidades cero de cizallamiento de los polímeros de acrilato puros y fueron medidas a 130 °C con un reómetro Paar Physica MCR100, valoración según Carreau-Gahleitner.

- 10 Como fotoiniciador se empleó 4-(4-(benzoil)fenoxycarboniloxi)butil)acrilato (compuesto de la fórmula I con R<sup>1</sup> = butano-1,4-diil, R<sup>2</sup> = H y R<sup>3</sup> = fenilo).

**Ejemplo 1:**

- 15 En un equipo de polimerización consistente en reactor de vidrio, recipientes de alimentación, enfriador de reflujo, agitador y admisión de nitrógeno se colocaron bajo suave corriente de nitrógeno 94,6 g de iso-butanol y se calentó a 95 °C. Para ello se añadieron 60,6 g de mezcla de monómero y 7,1 g de solución iniciadora y se polimerizó por 10 min a esta temperatura. Después se añadieron en un período de 3 h 1150,6 g de mezcla de monómero y en un periodo de 3 h 15 min 64,4 g de solución iniciadora. A continuación se añadió una solución de 2,4 g tert-butilperoxoato en 36,2 g de iso-butanol en un periodo de 5 min, se elevó la temperatura a 120 °C y se polimerizó por otros 60 min. Se separó por destilación al vacío el solvente, se elevó en ello la temperatura a 135 °C. Para terminar, se eliminó el gas al mejor vacío por otra 1 h a 135 °C y se envasó el polímero después de la ventilación.

Contenido de materia seca: 99,8%; valor K: 52,1; viscosidad cero de cizallamiento a 130°C: 72,1 Pa-s

Mezcla de monómeros: 88 % en peso de etilhexilacrilato, 9 % en peso de metilmetacrilato, 2,5 % en peso de ácido acrílico, 0,5 % en peso de fotoiniciador

Solución iniciadora: 1,09 g de tert.-butilperoxoato y 70,5 g de iso-butanol

25 **Ejemplo 2:**

- 30 En un equipo de polimerización consistente en reactor de vidrio, recipientes de alimentación, enfriador de reflujo, agitador y admisión de nitrógeno se colocaron bajo suave corriente de nitrógeno 283 g de metiletilcetona (MEK) y se calentó a 80 °C. Para ello se añadieron 60,6 g de mezcla de monómero y 6,06 g de solución iniciadora y se polimerizó por 10 min a esta temperatura. Después se añadieron en un período de 3 h 1150,6 g de mezcla de monómero y en un periodo de 3 h 15 min 54,6 g de solución iniciadora. A continuación se añadió una solución de 3,2 g de tert.-butilperpivalato (al 75% en aceite mineral) en 37,3 g MEK en un período de 5 min, se aumentó la temperatura a 85 °C y se polimerizó por otros 60 min. Se separó por destilación al vacío el solvente, se elevó en ello la temperatura a 135 °C. Para terminar, se eliminó el gas al mejor vacío por otra 1 h a 135 °C y se envasó el polímero después de la ventilación.

- 35 Contenido de materia seca: 100%; valor K: 51,8; viscosidad cero de cizallamiento a 130 °C: 66,9 Pa-s

Mezcla de monómero: 88 % en peso de etilhexilacrilato, 9 % en peso de metilmetacrilato, 2,5 % en peso de ácido acrílico, 0,5 % en peso de fotoiniciador

Solución iniciadora: 3,84 g de tert. butilperpivalato (al 75% en aceite mineral) y 56,7 g de MEK

40 **Ejemplo 3:**

- 45 En un equipo de polimerización consistente en reactor de vidrio, recipientes de alimentación, enfriador de reflujo, agitador y admisión de nitrógeno se colocaron bajo suave corriente de nitrógeno 283 g de metiletilcetona (MEK) y se calentó a 80 °C. Para ello se añadieron 120 g de mezcla de monómero y 5,99 g de solución iniciadora y se polimerizó por 10 min a esta temperatura. Después se añadieron en un período de 3 h 1086 g de mezcla de monómero y 53,9 g de solución iniciadora. A continuación se añadió una solución de 23,2 g de tert.-butilperpivalato

(al 75% en aceite mineral) en 37,3 g de MEK dentro de un periodo de 5 min, se elevó la temperatura a 85 °C y se polimerizó por otros 60 min. El solvente fue separado por destilación al vacío, la temperatura en ello se elevó a 135 °C. Para terminar, se eliminó el gas al mejor vacío por otra 1 h a 135 °C y se envasó el polímero después de la ventilación.

- 5 Contenido de materia seca: 100%; valor K: 51,9; viscosidad cero de cizallamiento a 130 °C: 64,8 Pa·s
- Mezcla de monómero: 88,2 % en peso de etilhexilacrilato, 9 % en peso de metilmetacrilato, 2,5 % en peso de ácido acrílico, 0,3 % en peso de fotoiniciador
- Solución iniciadora: 3,24 g de tert.-butilperpivalato (al 75% en aceite mineral) y 56,7 g de MEK

**10 Ejemplo 4:**

En un equipo de polimerización consistente en reactor de vidrio, recipientes de alimentación, enfriador de reflujo, agitador y admisión de nitrógeno se colocaron bajo suave corriente de nitrógeno 148 g de metiletilcetona (MEK) y se calentó a 80 °C. Para ello se añadieron 121 g de mezcla de monómero y 5,99 g de solución iniciadora y se polimerizó por 10 min a esta temperatura. Después se añadieron en un período de 3 h 1090 g de mezcla de monómero y 53,9 g de solución iniciadora. A continuación se añadió una solución de 3,2 g de tert.-butilperpivalato (al 75% en aceite mineral) en 37,3 g de MEK dentro de un período de 5 min, se elevó la temperatura a 85 °C y se polimerizó por otros 60 min. El solvente fue separado por destilación al vacío, en ello la temperatura se elevó a 135 °C. Para terminar, se eliminó el gas al mejor vacío por otra 1 h a 135 °C y se envasó el polímero después de la ventilación.

- 15 20 Contenido de materia seca: 100%; valor K: 53; viscosidad cero de cizallamiento a 130°C: 46,7 Pa·s
- Mezcla de monómero: 97 % en peso de etilhexilacrilato, 2,5 % en peso de ácido acrílico, 0,5 % en peso de fotoiniciador
- Solución iniciadora: 3,2 g de tert.-butilperpivalato (al 75% en aceite mineral) y 56,7 g de MEK

**Ejemplo 5:**

- 25 30 En un equipo de polimerización consistente en reactor de vidrio, recipientes de alimentación, enfriador de reflujo, agitador y admisión de nitrógeno se colocaron bajo suave corriente de nitrógeno 283 g de metiletilcetona (MEK) y se calentó a 80 °C. Para ello se añadieron 121,1 g de mezcla de monómero y 5,99 g de solución iniciadora y se polimerizó por 10 min a esta temperatura. Después se añadieron en un período de 3 h 1090,3 g de mezcla de monómero y 53,9 g de solución iniciadora. A continuación se añadió una solución de 3,2 g de tert.-butilperpivalato (al 75% en aceite mineral) en 37,3 g de MEK dentro de un periodo de 5 min, se elevó la temperatura a 85 °C y se polimerizó por otros 60 min. El solvente fue separado por destilación al vacío, en ello se elevó la temperatura a 135 °C. Para terminar, se eliminó el gas al mejor vacío por otra 1 h a 135 °C y se envasó el polímero después de la ventilación.

- Contenido de materia seca: 100%; valor K: 53; viscosidad cero de cizallamiento a 130°C: 69,1 Pa·s
- 35 Mezcla de monómero: 88 % en peso de etilhexilacrilato, 9 % en peso de metilmetacrilato, 2,5 % en peso de ácido acrílico, 0,5 % en peso de fotoiniciador
- Solución iniciadora: 3,2 g de tert.-butilperpivalato (al 75% en aceite mineral) y 56,7 g de MEK

**Ejemplo 6:**

- 40 45 En un equipo de polimerización consistente en reactor de vidrio, recipientes de alimentación, enfriador de reflujo, agitador y admisión de nitrógeno se colocaron bajo suave corriente de nitrógeno 283 g de metiletilcetona (MEK) y se calentó a 80 °C. Para ello se añadieron 121,1 g de mezcla de monómero y 5,9 g de solución iniciadora y se polimerizó por 10 min a esta temperatura. Después se añadieron en un período de 3 h 1090 g de mezcla de monómero y 53,3 g de solución iniciadora. A continuación se añadió una solución de 3,2 g de tert.-butilperpivalato (al 75% en aceite mineral) en 37,3 g de MEK dentro de un período de 5 min, se aumentó la temperatura a 85 °C y se polimerizó por otros 45 min. El solvente fue separado por destilación al vacío, en ello la temperatura se elevó a 135 °C. Para terminar, se eliminó el gas al mejor vacío por otra 1 h a 135 °C y se envasó el polímero después de la ventilación.

## ES 2 377 807 T3

Contenido de materia seca: 100%; valor K: 51,4; viscosidad cero de cizallamiento a 130°C: 49,8 Pa·s

Mezcla de monómero: 88 % en peso de etilhexilacrilato, 11,5 % en peso de metilmetacrilato, 0,5 % en peso de fotoiniciador

5 Solución iniciadora: 2,56 g de tert.-butilperpivalato (al 75% en aceite mineral) y 56,7 g de MEK

Prueba de aplicación técnica:

1 a. Producción de la lámina multicapas (instructivo general a):

10 Se revistió una lámina de poliéster (lámina 1: PET) con un espesor de capa de 36 µm con los respectivos polímeros a una temperatura de 110 °C por medio de una raqueta de viga en una cantidad de 17 g/m<sup>2</sup>. Después de un enfriamiento, el sustrato así revestido fue irradiado con luz UV con una lámpara de presión media de mercurio (máxima intensidad a una longitud de onda de 250 a 260 nm) con la respectiva dosis indicada de UV. Después se enrolló y laminó la lámina revestida con una lámina de sellado de 25 µm de espesor (lámina 2: PE) a 25 °C.

Construcción de la capa de la lámina: soporte de PET/ capa autoadhesiva / capa de sellado de PE

1 b. Producción de una lámina multicapas (instructivo general b):

15 Se revistió una lámina de poliéster (lámina 1: PET) con un espesor de capa de 36 µm con los respectivos polímeros a una temperatura de 110 °C por medio de una raqueta de viga en una cantidad de 17 g/m<sup>2</sup>. El sustrato así revestido fue enrollado y laminado después del enfriamiento, con una lámina de sellado de 25 µm de espesor (lámina 2: PE) a 25 °C. Después se irradió el laminado con luz UV de una lámpara de presión media de mercurio (máxima intensidad a una longitud de onda de 250 a 260 nm) a través de la capa de sellado con la respectiva dosis indicada de UV.

20 Construcción de la lámina: soporte de PET/ capa autoadhesiva / capa de sellado de PE

Según el instructivo de producción 1 a. se produjeron láminas multicapas empleando los polímeros de los ejemplos 1, 3 o bien 5. Según el instructivo de producción 1 b. se produjo una lámina multicapas empleando los polímeros del ejemplo 6.

2. Sellado:

25 Se sellaron las láminas multicapas con el lado PE de una lámina compuesta de PET/PE (lámina 3: espesor 300 µm). La lámina multicapas y la lámina 3 fueron entonces comprimidas una a otra por 1,5 seg. a 3 bar y 145 °C (calentamiento del lado de la lámina 1). El compuesto sellado obtenido tenía un ancho de aproximadamente 10 mm. A diferencia de ello, para el ejemplo 6 se ejecutó el sellado como sigue: se sellaron una a otra la lámina multicapas con el lado PE de una lámina compuesta PET/PE (lámina 3: espesor 65 µm). Para ello la lámina multicapas y la lámina 3 fueron comprimidas una a otra por 3 seg. a 3 bar y 180 °C (calentamiento del lado de la lámina 1). El compuesto sellado obtenido tenía un ancho de aproximadamente 10 mm.

30

Construcción de la capa del compuesto: soporte de PET/ capa autoadhesiva / capa de sellado de PE/ PE / PET

3. Prueba del compuesto:

35 El compuesto sellado obtenido fue sometido a una prueba de separación siguiendo a Finat Nr. 1. En ello se separaron varias veces la lámina 3 y la lámina multicapas con una velocidad constante de tiro de 300 mm/min en un ángulo de 180°. Después de cada separación ocurrió la adición repetida de la lámina 3 con la lámina multicapas por medio de un aparato de enrollado (peso 2 kg, velocidad 100 mm/seg). En las siguientes tablas se resumen los resultados. En esto K representa una ruptura cohesiva en la capa autoadhesiva y A o bien A2 representa una ruptura adhesiva entre el pegante y la lámina PET.

40

ES 2 377 807 T3

| Polímero del Ejemplo. 1, irradiado con 5 mJ/cm <sup>2</sup> de radiación antes del laminado con lámina de sellado PE |                           |                         |                   |
|--|---------------------------|-------------------------|-------------------|
| Número de separaciones ocurridas   | Fuerza promedio [N/10 mm] | Fuerza máxima [N/10 mm] | Cuadro de ruptura |
| 1  | 7,9                       | 11,2                    | K                 |
| 2  | 2,6                       | 3,5                     | K                 |
| 3  | 2,7                       | 3,8                     | K                 |
| 4  | 2,2                       | 3,3                     | K                 |
| 5  | 2,2                       | 3,4                     | K                 |
| 6  | 1,7                       | 3,0                     | K                 |
| 7  | 1,6                       | 2,7                     | K                 |
| 8  | 1,2                       | 2,3                     | K                 |
| 9  | 1,1                       | 2,0                     | K                 |
| 10   | 0,9                       | 1,6                     | K                 |

| Polímero del Ejemplo. 3, irradiado con 5 mJ/cm <sup>2</sup> de radiación antes del laminado con lámina de sellado PE |                           |                         |                   |
|--|---------------------------|-------------------------|-------------------|
| Número de separaciones ocurridas   | Fuerza promedio [N/10 mm] | Fuerza máxima [N/10 mm] | Cuadro de ruptura |
| 1  | 3,1                       | 3,3                     | A2                |
| 2  | 0,9                       | 1,2                     | A2                |
| 3  | 0,8                       | 1,0                     | A2                |
| 4  | 0,9                       | 1,0                     | A2                |
| 5  | 0,9                       | 1,0                     | A2                |
| 6  | 0,8                       | 0,9                     | A2                |
| 7  | 0,8                       | 0,9                     | A2                |
| 8  | 0,8                       | 0,9                     | A2                |
| 9  | 0,8                       | 0,9                     | A2                |
| 10   | 0,8                       | 0,9                     | A2                |

ES 2 377 807 T3

| Polímero del Ejemplo. 5, irradiado con 5 mJ/cm <sup>2</sup> de radiación antes del laminado con lámina de sellado PE |                           |                         |                   |
|--|---------------------------|-------------------------|-------------------|
| Número de separaciones ocurridas   | Fuerza promedio [N/10 mm] | Fuerza máxima [N/10 mm] | Cuadro de ruptura |
| 1  | 3,2                       | 3,7                     | A2                |
| 2  | 0,8                       | 1,5                     | A2                |
| 3  | 0,6                       | 1,1                     | A2                |
| 4  | 0,6                       | 1,1                     | A2                |
| 5  | 0,7                       | 1,2                     | A2                |
| 6  | 0,7                       | 1,2                     | A2                |
| 7  | 0,7                       | 1,2                     | A2                |
| 8  | 0,7                       | 1,1                     | A2                |
| 9  | 0,6                       | 1,1                     | A2                |
| 10   | 0,6                       | 1,1                     | A2                |

| Polímero del Ejemplo. 6, irradiado con 10 mJ/cm <sup>2</sup> de radiación antes del laminado con lámina de sellado PE, a través de la lámina de sellado |                           |                         |  |
|---|---------------------------|-------------------------|--|
| Número de separaciones ocurridas  | Fuerza promedio [N/10 mm] | Fuerza máxima [N/10 mm] |  |
| 1   | 2,7                       | 3,5                     |  |
| 2   | 0,5                       | 0,8                     |  |
| 3   | 0,5                       | 0,7                     |  |
| 4   | 0,4                       | 0,7                     |  |
| 5   | 0,4                       | 0,8                     |  |
| 6   | 0,4                       | 0,6                     |  |
| 7   | 0,4                       | 0,7                     |  |
| 8   | 0,4                       | 0,7                     |  |
| 9   | 0,4                       | 0,5                     |  |
| 10  | 0,4                       | 0,7                     |  |

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Empleo de un polímero de acrilato con una temperatura de transición al vidrio de  $< -20^{\circ}\text{C}$ , determinada según ASTM-D 3418/82, que contiene copolimerizados 1 a 30 mmol de fotoiniciador por kg de polímero de acrilato, para la producción de capas autoadhesivas en empaques resellables, donde el polímero de acrilato está constituido de monómeros M monoetilénicamente insaturados y el fotoiniciador, donde los monómeros M incluyen:
- a) por lo menos 80 % en peso, referido al peso total del polímero de acrilato, de monómero A, elegido de entre alquilacrilatos  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ ,
- b) 1 a 20 % en peso de monómero B, elegido de entre  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilmecrilatos, metilacrilato y etilacrilato;
- 10 c) hasta 10 % en peso de monómeros C monoetilénicamente insaturados no aromáticos, que son elegidos de entre ácidos  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, amidas de ácidos  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos  $\text{C}_4\text{-C}_8$ -dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, los mono- $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alquilésteres de ácidos  $\text{C}_4\text{-C}_8$ -dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, y los hidroxialquilésteres de ácidos  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados;
- donde las fracciones en peso de los monómeros A, B y C suman 100 % en peso.
- 15 2. Empleo según la reivindicación 1, donde los polímeros de acrilato a  $130^{\circ}\text{C}$  exhiben una viscosidad cero de cizallamiento en el rango de 10 a 200 Pa·s.
3. Empleo según una de las reivindicaciones precedentes, donde los polímeros de acrilato exhiben un valor K según Fikentscher en el rango de 20 a 90, a  $21^{\circ}\text{C}$  como solución al 1 % en peso en tetrahidrofurano.
- 20 4. Empleo según una de las reivindicaciones precedentes, donde el fotoiniciador copolimerizado exhibe un grupo acetofenona o benzofenona.
5. Lámina multicapas que incluye:
- a) una lámina de soporte,
- b) una capa autoadhesiva que está formada de un polímero de acrilato según una de las reivindicaciones 1 a 4, entrelazado mediante radiación UV, y
- 25 c) una capa sellable,
- donde la capa autoadhesiva está dispuesta entre la lámina de soporte y la capa sellable.
6. Lámina multicapas según la reivindicación 5, donde la lámina de soporte es una lámina polimérica transparente o lámina polimérica metalizada.
- 30 7. Lámina multicapas según las reivindicaciones 5 o 6, donde la lámina de soporte es una lámina de poliolefina o una lámina de poliéster.
8. Lámina multicapas según una de las reivindicaciones 5 a 7, donde la lámina de soporte es una lámina de polietilentereftalato.
9. Lámina multicapas según una de las reivindicaciones 5 a 8, donde la capa sellable consiste en polietileno.
- 35 10. Lámina multicapas según una de las reivindicaciones 5 a 9, donde la capa autoadhesiva exhibe un espesor promedio de revestimiento de 1 a  $50\text{ g/m}^2$ .
11. Método para la producción de lámina multicapas según una de las reivindicaciones 5 a 10, que incluye las siguientes etapas:
- i. Aplicación de un polímero de acrilato según una de las reivindicaciones 1 a 4 como revestimiento sobre la lámina de soporte,
- 40 ii. irradiación del revestimiento con radiación UV; y

- iii. Aplicación de la capa sellable sobre el revestimiento obtenido en las etapas i. o ii.
  - 12. Método según la reivindicación 11, donde el polímero de acrilato es aplicado como fundido sobre el soporte.
  - 13. Método según la reivindicación 11 o 12, donde el revestimiento es irradiado con una energía de 0,5 a 20 mJ/cm<sup>2</sup>.
  - 14. Empaque resellable, que incluye por lo menos una lámina multicapas según una de las reivindicaciones 5 a 10.
- 5 15. Empaque según la reivindicación 14 de dos elementos de empaque unidos uno u otro sobre una capa de sellado, donde uno de los elementos de empaque es una lámina multicapas según una de las reivindicaciones 7 a 12.