

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 004**

51 Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

B65D 75/58 (2006.01)

C09D 133/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2010 E 10792904 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2013 EP 2445943**

54 Título: **Embalaje re-cerrable, sellado en frío y composición para su preparación**

30 Prioridad:

18.12.2009 EP 09179949

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

26.09.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHUMACHER, KARL-HEINZ;
BÜSCH, FLORIAN;
URBAN, DIETER y
BEYERS, CORNELIS PETRUS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 424 004 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

Embalaje re-cerrable, sellado en frío y composición para su preparación

La invención se refiere a: un embalaje re-cerrable el cual tiene una capa de adhesivo sellada en frío que puede volver a cerrarse después de abierto el embalaje, un método para producir el embalaje, una composición en forma de una dispersión polimérica acuosa para producir el embalaje, y una película polimérica recubierta con la composición.

Las composiciones sellables en frío son composiciones adhesivas las cuales, después de aplicarse y secarse sobre un sustrato, no son pegajosas al tacto aunque se adhieren entre sí cuando se presionan una con otra a temperatura ambiente aplicando presión. Difieren de los adhesivos sensibles a presión por una pegajosidad ausente, o una pegajosidad sólo muy baja a temperatura ambiente. Difieren de las composiciones sellables al calor en que pueden adherirse una otra a presión sin activación por calor. Las composiciones sellables en frío son conocidas, por ejemplo, para sellar embalajes con forma de bolsa, principalmente para alimentos o para otros bienes sensibles al calor, en cuyo embalaje la aplicación de calor es indeseada tal como, por ejemplo, helados o chocolates o cuando se requieren altas velocidades de empaque y alta rata de ciclo. Debido a sus propiedades no pegajosas, los sustratos recubiertos con estas pueden enrollarse en rodillos y almacenarse antes de usar sin adherirse al otro lado opuesto del sustrato, preferentemente provisto con un recubrimiento de liberación. Para adhesivos que sellan en frío se usan de manera típica dispersiones poliméricas a base de látex de caucho natural. Lo desventajoso en este caso es una volatilidad del precio comparativamente alta, oscilaciones de calidad naturales de la materia prima natural y ante todo el potencial alergénico que estos productos naturales albergan. Se desean composiciones sellables en frío que sean tan libres como sea posible de solventes orgánicos, es decir dispersiones acuosas de polímeros que después de secar forman un recubrimiento sellable en frío.

Para una capacidad de volverse a cerrar varias veces de un embalaje es de importancia que las fuerzas de cierre sean aun suficientemente altas después de abrir varias veces. Las dispersiones poliméricas a base de caucho natural o a base de polímeros sintéticos con frecuencia no tienen simultáneamente todas las propiedades deseadas para la producción de embalajes resellables en términos de resistencia de costura de sellado suficientemente alta al cerrarse inicialmente, resistencia de bloqueo frente a un recubrimiento de liberación, y fuerzas para volver a cerrarse recientemente altas después de abrir y cerrar repetidamente un embalaje.

En la EP 1939106 A se describen embalajes re-cerrables, sellados en frío. Con los látices naturales y los polímeros sintéticos allí mencionados tales como, por ejemplo, polímeros de acrilato y copolímeros de acrilato/estireno no pueden lograrse fácilmente los valores deseados de las fuerzas de apertura inicial y de las fuerzas para volver a cerrar.

El objetivo fundamental de la invención era proporcionar composiciones para preparar láminas sellables en frío y embalajes capaces de volverse a cerrar, producibles con estas láminas, las cuales reúnen, de la mejor manera posible, una combinación de propiedades positivas respecto de la capacidad de sellado en frío, la resistencia al bloqueo y la capacidad de volver a cerrarse y además son, en tanto como sea posible, libres de potencial alergénico y de solventes orgánicos y pueden aplicarse, de la mejor manera posible, principalmente sobre sustratos de películas mediante técnicas de aplicación usuales (como, por ejemplo, mediante impresión).

El objeto se logra de acuerdo con la invención por medio de un embalaje capaz de re-cerrarse, que tiene una capa de adhesivo sellada en frío, la cual es recerrable después de que el embalaje ha sido abierto; la capa de adhesivo comprende un polímero en emulsión el cual está compuesto en al menos 60% en peso de monómeros principales seleccionados del grupo constituido por alquil(met)acrilatos de C1 a C20, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos insaturados etilénicamente, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2, 8 átomos de carbono y uno o dos enlaces dobles y mezclas de estos monómeros, en cuyo caso el polímero en emulsión puede prepararse mediante polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales libres en presencia de al menos un coloide de protección y una temperatura de transición vítrea en el rango de -30 a 0 °C. La capa adhesiva que contiene el polímero en emulsión puede prepararse recubriendo un sustrato de embalaje adecuado con una composición que contiene el polímero en emulsión, en forma de una dispersión acuosa de polímero.

Sellable en frío significa si ejerciendo presión dos superficies, recubiertas con una composición de acuerdo con la invención y secas, se adhieren entre sí, se ponen en contacto a temperaturas menores de 40 °C, principalmente menores de 30 °C o menores de 25 °C, principalmente a temperatura ambiente (20 °C). Preferiblemente, la adherencia (adherencia por auto adhesión) después de sellar con 1,4 bar, a 20 °C, es de al menos 2 N/15 mm, medida de acuerdo con el método descrito en los ejemplos para determinar la resistencia de la costura de sellado. En la aplicación práctica, el sellado en frío se efectúa de manera conveniente a temperatura ambiente, es decir, en términos generales, a temperaturas de 10 a 30 °C, principalmente 15 a 25 °C y presiones de unos pocos milibares

hasta varios bares por encima de la presión normal (1 bar), por ejemplo a 0,01 hasta 5 bar, principalmente de 0,1 hasta 3 bar por encima de la presión normal. El tiempo de sellado, es decir el tiempo durante el cual se mantiene la presión, es, por ejemplo, de 0,1 hasta 20 segundos, principalmente de 0,1 hasta 3 segundos, principalmente son usuales tiempos de 0,5 segundos.

5 Recerrable significa que dos secciones de cierre de un embalaje se adhieren entre si después de la apertura a temperatura ambiente (20 °C) ejerciendo una débil presión. Preferiblemente, la adhesión de re-cerrado después de abrirse y cerrarse de nuevo al menos cinco veces, a 20 °C, es de al menos 0,5 N/15 mm, medida de acuerdo con los métodos descritos en los ejemplos para determinar la fuerza de re-cerrado.

10 Las dispersiones de polímero según la invención, después de aplicarse un sustrato y después de secarse, forman un revestimiento que es preferiblemente autoadhesivo y resistente al bloqueo con respecto a la superficie de poliamida. Autoadhesivo significa que dos superficies recubiertas son sellables en frío una con otra. Preferiblemente, la auto adhesión de la capa de adhesivo después de sellar el frío a 20 °C y 1,4 bar es de al menos 2 N/15 mm. Resistente al bloqueo significa que la adhesión de una superficie recubierta con una composición de la invención y secada, es decir la adhesión de una capa de adhesivo no sellada con respecto a una superficie de poliamida, después de
15 cargar una superficie circular que tiene diámetro de 10 cm con 10 toneladas durante un día es a lo sumo de 0,1 N/25 mm a 20 °C, medida de acuerdo con los métodos descritos en los ejemplos.

Embalajes preferidos, películas recubiertas y composiciones tienen o producen una fuerza de apertura inicial (resistencia de la costura de sellado) de al menos 2 N/15mm, una resistencia al bloqueo del recubrimiento con sellado en frío con respecto al barniz de liberación de poliamida de máximo 0,1 N/25 mm y una resistencia a
20 recerrarse después de recerrarse cinco veces de al menos 0,5 N/15mm, respectivamente medidas de acuerdo con métodos descritos en los ejemplos.

Las dispersiones de polímero de la invención son dispersiones de polímeros en un medio acuoso. El medio en cuestión puede ser, por ejemplo, agua completamente desmineralizada, o sino mezclas de agua y solventes miscibles con agua tal como metanol, etanol o tetrahidrofurano. Se prefieren no emplear solventes orgánicos los
25 contenido de sólidos de las dispersiones son preferentemente de 15 a 75%, más preferiblemente de 40 a 60%, más particularmente mayores a 50% en peso. El contenido de sólidos puede efectuarse, por ejemplo, ajustando apropiadamente las cantidades de monómero y/o la cantidad de agua usadas en la polimerización en emulsión. El tamaño de partícula promedio de las partículas de polímero dispersadas en la dispersión acuosa es preferiblemente menor a 400 nm, principalmente menor a 300 nm. De manera particularmente preferida, el tamaño de partícula
30 promedio se encuentra entre 140 y 250 nm. Por tamaño de partícula promedio se entiende aquí el valor d_{50} de la distribución de tamaño de partículas, es decir que el 50% en peso de la masa total de todas las partículas tienen un diámetro de partículas más pequeños que el valor d_{50} . La distribución de tamaño de partículas puede determinarse de manera conocida con la ultracentrífuga analítica (W. Mächtle, Química macromolecular 185 (1984), páginas 1025 - 1039). El valor de pH de la dispersión de polímero se ajusta a un pH de más de 4, principalmente a un valor de pH
35 entre 5 y 9.

La composición puede componerse solamente del polímero dispersado en agua y del coloide de protección para el uso de acuerdo con la invención. Pero también puede contener además otros aditivos tales como, por ejemplo, materiales de carga, agentes de antibloqueo, colorantes, agentes de control de flujo, o espesantes.

40 Las dispersiones de polímero de la invención tienen preferiblemente un bajo contenido de emulsionante lo que significa que contienen emulsionantes (sustancias no poliméricas, anfífilas, tensioactivas adicionadas a la mezcla de polimerización) en una cantidad preferiblemente menor a 3% o menor a 1% en peso. Particularmente se prefieren sistemas libres de emulsionantes. En una modalidad de la invención, por lo tanto, la polimerización en emulsión se efectúa en presencia del coloide de protección en forma libre de emulsionante es decir sin adición de emulsionantes.

45 En lo sucesivo, el término "(met)acriló..." y denominaciones similares se usan como una notación abreviada para "acriló... o metacriló...".

Coloides protectores son compuestos poliméricos que, en caso de solvatación, enlazan grandes cantidades de agua y tienen la capacidad de estabilizar dispersiones de polímeros hidrofóbicos. En contraste con los emulsionantes generalmente no disminuyen la tensión interfacial entre las partículas del polímero y el agua. El peso molecular promedio en número de los coloides de protección se encuentra preferentemente por encima de 1000 g/mol, principalmente por encima de 2000 g/mol y preferiblemente hasta 50000 g/mol o hasta 10000 g/mol, por ejemplo de
50 1000 a 100000 g/mol, de 1000 a 10000 g/mol o de 2000 a 10000 g/mol.

Los coloides de protección se usan preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 60 partes en peso o de 1 a 30 partes en peso, particularmente preferible de 7 a 30 % en peso (principalmente cuando el contenido total de sólidos de la composición de la invención es mayor a 50% en peso), respecto de las 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse. Una descripción detallada de los coloides de protección se encuentra en Houben-Weyl,
55

Methoden der organischen Chemie (Métodos de la química orgánica), volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe (Materiales macromoleculares), editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Los coloides de protección contemplados incluyen, por ejemplo, polímeros anfífilicos, es decir polímeros que tienen grupos hidrófugos y grupos hidrófilicos. Estos pueden ser polímeros naturales tales como almidón, o polímeros sintéticos.

5 El coloide de protección se forma preferiblemente a partir de al menos 40% en peso de monómeros principales no iónicos, definidos más detalladamente adelante, y también a partir de un segundo tipo de monómero seleccionado a partir de monómeros ácidos etilénicamente insaturados. El coloide de protección puede formarse, además, opcionalmente a partir de otros monómeros, preferentemente no iónicos. El coloide de protección está compuesto preferiblemente de al menos 40% en peso, principalmente de 40 a 80 % en peso o de 50 a 80 % en peso de monómeros principales, los cuales se seleccionan del grupo constituido por alquil(met)acrilatos de C₁ a C₂₀, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos enlaces dobles y mezclas de estos monómeros.

15 Los monómeros principales para el coloide de protección son, por ejemplo, ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con un residuo alquilo de C₁-C₁₀, tal como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de metilo y acrilato de 2-etilhexilo. Principalmente también son adecuadas mezclas de los ésteres alquílicos de ácido(met)acrílico. Los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de carbono son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres vinílicos del ácido versático y acetato de vinilo. 20 Como compuestos aromáticos de vinilo están contemplados vinilotolueno, alfa y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados, sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como éteres de vinilo pueden mencionarse, por ejemplo, éter etílico de vinilo o éter isobutílico de vinilo. Se prefieren éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de carbono. Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos de carbono y dos enlaces dobles olefínicos pueden mencionarse butadieno, isopreno y cloropreno. Como monómeros principales para el coloide de protección se prefieren los acrilatos y metacrilatos de alquilo de C₁ a C₁₀, principalmente acrilatos y metacrilatos de alquilo de C₁ a C₈ y compuestos aromáticos de vinilo, principalmente estireno y alfa-metilestireno y sus mezclas. Muy particularmente se prefieren acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo, estireno, alfa-metilestireno, así como mezclas de estos monómeros.

El coloide de protección se compone preferentemente en al menos 15 % en peso, principalmente en 15 a 60 % en peso o en 20 a 50 % en peso de monómeros ácidos etilénicamente insaturados. Monómeros de ácido etilénicamente insaturado son, por ejemplo, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y ácido vinilofosfónico. Como ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se emplean preferentemente ácidos mono- y dicarboxílicos alfa, beta-monoetilénicamente insaturados que tienen 3 a 6 átomos de carbono en la molécula. Ejemplos de estos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido viniloacético y ácido viniloláctico. Como ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados son adecuados, por ejemplo, ácido vinilosulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropansulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo. Se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico y su mezcla, particularmente se prefiere ácido acrílico. En la polimerización, los monómeros ácidos pueden emplearse en forma de ácidos libres así como en forma parcial o totalmente neutralizada con bases adecuadas. Preferentemente se usan lejía de hidróxido de sodio, lejía de hidróxido de potasio o amoniaco como agente de neutralización.

45 En una modalidad preferida el coloide de protección

(i) se usa en una cantidad de 7 a 30% en peso respecto de 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse,

(ii) está compuesto en al menos 40% en peso de monómeros principales que se seleccionan del grupo constituido por (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos enlaces dobles y mezclas de estos monómeros,

(iii) está compuesto en al menos 15% en peso de monómeros ácidos etilénicamente insaturados que se seleccionan preferiblemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y su mezcla, y

55 (iv) tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 10000.

El principio activo que funge como agente aglutinante de la capa adhesiva es el polímero en emulsión que puede prepararse mediante polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales libres, denominado en lo sucesivo polímero adhesivo. El polímero adhesivo está compuesto preferiblemente en al menos 60% en peso, más preferiblemente en al menos 80% en peso, por ejemplo, de 80% a 100% en peso, más preferiblemente en al menos 90% en peso, o en 100% en peso, de uno o más de los monómeros principales descritos más adelante. Los monómeros principales se seleccionan del grupo constituido por (met) acrilatos de alquilo de C₁-C₂₀, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y 12 enlaces dobles o mezclas de estos monómeros.

Pueden mencionarse, por ejemplo, ésteres alquílicos de ácido (met) acrílico con un residuo alquilo de C₁-C₁₀, tales como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. Principalmente también son adecuadas las mezclas de los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico. Ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de carbono son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres vinílicos de ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos aromáticos de vinilo se contemplan vinilotolueno, a- y p-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados, sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno. Como éteres de vinilo pueden mencionarse, por ejemplo, éter metílico de vinilo o éter isobutílico de vinilo. Se prefiere éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de carbono. Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos de carbono y dos enlaces dobles olefínicos pueden mencionarse butadieno, isopreno y cloropreno.

Como monómeros principales para el polímero adhesivo se prefieren los acrilatos y metacrilatos de alquilo de C₁ a C₁₀, principalmente acrilatos y metacrilatos de alquilo de C₁ a C₈ y compuestos aromáticos de vinilo, principalmente estireno y sus mezclas. Muy particularmente se prefiere acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo, estireno así como mezclas de estos monómeros.

Además de los monómeros principales, el polímero adhesivo puede contener otros monómeros, por ejemplo monómeros con ácido carboxílico, ácido sulfónico o grupos de ácido fosfónico. Se prefieren grupos de ácido carboxílico. Pueden mencionarse, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Otros monómeros son, por ejemplo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, principalmente (met)acrilatos de hidroxialquilo de C₁-C₁₀ así como (met)acrilamida. Como otros monómeros pueden mencionarse, además, mono-(met-)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, amino-(met-)acrilatos tales como 2-aminoetil-(met)acrilato. Como otros monómeros también pueden mencionarse monómeros reticulantes.

Se prefiere el polímero adhesivo o el polímero en emulsión preparado mediante polimerización en emulsión pero libre de grupos ácidos.

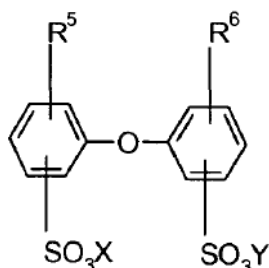
Principalmente, el polímero adhesivo está compuesto en al menos 60% en peso, particularmente preferible en al menos 80% en peso, por ejemplo de 60 a 100 % en peso, y muy particularmente preferible en al menos 95% en peso o en 100% en peso de al menos un acrilato de alquilo de C₁ a C₂₀, al menos un metacrilato de alquilo de C₁ a C₂₀, sus mezclas o sus mezclas con estireno. En una modalidad el aglutinante es el homopolímero de acrilato de etilo.

El polímero adhesivo o el polímero en emulsión preparado en presencia de al menos un coloide de protección tiene una temperatura de transición vítrea de -30 a 0°C, preferentemente de -28 a -5 °C. La temperatura de transición vítrea puede determinarse mediante Differential Scanning Calorimetry (ASTM D 3418-08, llamada "midpoint temperature").

La preparación de los polímeros puede efectuarse mediante polimerización en emulsión y el producto es un polímero en emulsión. En la polimerización en emulsión por lo regular se usan emulsionantes aniónicos y/o no iónicos y/o coloides de protección o estabilizantes como compuestos tensioactivos con el fin de apoyar la dispersión de los monómeros en el medio acuoso. De acuerdo con la invención pueden emplearse uno o varios de los coloides de protección previamente mencionados como único agente de dispersión, es decir sin adicionar emulsionantes. Pero si se desea, también pueden usarse conjuntamente cantidades pequeñas de emulsionantes. La polimerización en emulsión se efectúa preferentemente en presencia de al menos un coloide protección sin adición de un emulsionante no polímero.

Si se emplean emulsionantes como sustancias tensioactivas adicionales, entonces estos son preferentemente emulsionantes aniónicos o no iónicos. Emulsionantes adecuados son, por ejemplo, alcoholes grasos etoxilados de C₈ a C₃₆ o de C₁₂ a C₁₈, con un grado de etoxilación de 3 a 50 o de 4 a 30, mono-, di- y tri-alquil(de C₄ a C₁₂ o C₄ a C₉) fenoles con un grado de etoxilación de 3 a 50, sales de metales alcalinos de ésteres dialquílicos del ácido

sulfosuccínico, sales de metal alcalino y de amonio de alquilsulfatos de C_8 a C_{12} , sales de metal alcalino y de amonio de ácidos alquilsulfónicos de C_{12} a C_{18} sales de metal alcalino y de amonio de ácidos alquilarilsulfónicos de C_9 a C_{18} . Emulsionantes catiónicos son, por ejemplo, compuestos que tienen al menos un grupo amina o un grupo amonio y al menos un grupo alquilo de C_8 - C_{22} . Otros emulsionantes adecuados son compuestos de la fórmula general



5

donde R^5 y R^6 significan nitrógeno o alquilo de C_4 a C_{14} y no son simultáneamente hidrógeno, y X e Y pueden ser iones de metal alcalino y/o iones amonio. R^5 , R^6 significan preferiblemente residuos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de carbono o hidrógeno y principalmente con 6, 12 y 16 átomos de carbono, en cuyo caso R^5 y R^6 no son ambos simultáneamente hidrógeno. X e Y son preferiblemente iones de sodio, potasio o amonio, en cuyo caso particularmente se prefiere sodio. Particularmente son ventajosos compuestos II en los cuales X e Y son sodio, R^5 es un residuo alquilo ramificado con 12 átomos de carbono y R^6 es hidrógeno o R^5 . Con frecuencia se usan mezclas industriales que tienen una porción de 50 a 90% en peso del producto uno alquilado, por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de la Dow Chemical Company). Solventes adecuados también se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 14/1, Materiales macromoleculares, editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208. Los nombres 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, Lutensol® AT 18, Steinapol® VSL, Emulphor® NPS 25. También son adecuados emulsionantes, polimerizables que contienen un enlace doble etilénicamente insaturado, polimerizable por radicales libres, por ejemplo emulsionantes aniónicos reactivos tales como Adeka® Resoap SR-10.

10

15

20

25

La polimerización en emulsión se efectúa por lo regular a 30 hasta 130, preferentemente 50 a 90 °C. El medio de polimerización puede estar compuesto solo de agua, como también de mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma, tales como metanol. Preferiblemente se usa sólo agua. La polimerización en emulsión puede realizarse tanto en un proceso por lotes como también en forma de un proceso de alimentación incluidos procedimientos por etapas o de gradientes. Se prefiere el proceso por alimentación en el que se cargue inicialmente una parte de la mezcla de polimerización, se calienta a la temperatura de polimerización y se polimeriza parcialmente y a continuación se suministra continuamente o sino por etapas el resto del lote de polimerización, usualmente a manera de dos alimentaciones o más separadas espacialmente, de las cuales una o más contiene los monómeros en forma pura o en forma emulsionada.

30

La polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de al menos un coloide de protección. Esto significa que los coloides de protección están incluidos en la carga inicial o se suministran juntos con los monómeros al recipiente de polimerización. Preferiblemente están incluidos en la carga inicial de polimerización en emulsión, mientras que los emulsionantes empleados opcionalmente de manera adicional también pueden suministrarse junto con los monómeros durante la polimerización.

35

Para la polimerización en emulsión es posible usar auxiliares habituales y conocidos, tales como iniciadores hidrosolubles y reguladores, por ejemplo. Ejemplos de iniciadores hidrosolubles para la polimerización en emulsión son sales de amonio y sales de metal alcalino del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxidos de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de ter-butilo. También son adecuados los llamados sistemas iniciadores de reducción-oxidación (red-ox). Los sistemas iniciadores redox se componen al menos un agente de reducción inorgánico, casi siempre, y un agente de oxidación inorgánico u orgánico. El componente de oxidación es, por ejemplo, los iniciadores ya mencionados previamente para la polimerización en emulsión. Los componentes de reducción son, por ejemplo, sales de metal alcalino del ácido sulfuroso, como por ejemplo sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales de metal alcalino del ácido disulfuroso tales como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticos tales como bisulfito de acetona, como agentes reductores tales como el ácido hidroximetanosulfónico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores redox pueden usarse en compañía de compuestos de metal solubles cuyo componente metálico es capaz de existir en varios estados de valencia. Los sistemas iniciadores redox usuales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de ter-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de ter-butilo/Na-ácido hidroximetanosulfónico o hidroperóxido de ter-butilo/ácido ascórbico. Los componentes individuales, por ejemplo los componentes de reducción, también pueden ser mezclas, por ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfónico y disulfito de sodio. Los compuestos mencionados se emplean casi

50

5 siempre en forma de soluciones acuosas en cuyo caso la concentración inferior se determina por la cantidad de agua que es aceptable en la dispersión y la concentración superior por la solubilidad del compuesto respectivo en agua. En términos generales, la concentración es de 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente 0,5 a 20 % en peso, particularmente preferible 1,0 a 10 % en peso, respecto de la solución. La cantidad de los iniciadores, en general, es de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 5 % en peso, respecto de los monómeros que van a polimerizarse. También pueden usarse varios iniciadores diferentes en la polimerización en emulsión. Para retirar los monómeros residuales usualmente también se adiciona iniciador después del final de la propia polimerización en emulsión.

10 En la polimerización pueden emplearse reguladores, por ejemplo en cantidades de 0 a 0,8 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse por lo cual la masa molar se disminuye. Son adecuados compuestos, por ejemplo, con un grupo tiol tal como el ter.-butilmercaptano, ésteres etilacrílicos de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o ter.-dodecilmercaptano. Además, pueden usarse reguladores sin grupo tiol, por ejemplo terpinoles. En una modalidad preferida el polímero en emulsión se prepara 0,05 a 0,5 % en peso, usando respecto de la cantidad de monómero, de al menos un regulador de peso molecular.

15 En una modalidad de la invención la composición es una en la que el polímero en emulsión preparado mediante polimerización en emulsión es un acrilato puro o un acrilato de estireno, es decir exclusivamente compuesto de monómeros de (met) acrilatos de alquilo o de una combinación de monómeros de (met) acrilatos de alquilo y estireno, en cuyo caso el grupo alquilo tiene preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono y en cuyo caso preferiblemente al menos un monómero es acrilato de etilo o acrilato de n-butilo.

20 Una modalidad de la invención es el embalaje re-cerrable en cuyo caso el polímero en emulsión empleado para el sellado en frío, preparado mediante polimerización en emulsión en presencia de un coloide de protección, tiene una temperatura de transición vítrea -30 a 0 °C y está formado en el 100% de monómeros que se seleccionan de ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, estireno y sus mezclas, y el coloide de protección

- (i) se usa en una cantidad de 7 a 30 % en peso, respecto de la cantidad del polímero en emulsión,
- 25 (ii) está compuesto en al menos 40% en peso de monómeros principales que se seleccionan del grupo constituido por (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀, estireno, alfa-metilestireno y sus mezclas,
- (iii) está compuesto en al menos un 15% en peso de monómeros ácidos etilénicamente insaturados los cuales se seleccionan preferentemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas y
- (iv) presenta un peso molecular promedio en número de 1000 a 10000.

30 También es objeto de la invención una composición en forma de una dispersión acuosa de polímero en cuyo caso la dispersión acuosa de polímero es adecuada para la preparación de materiales de embalaje destinados a sellarse en frío, capaces de re-cerrarse y en cuyo caso la dispersión de polímero puede prepararse mediante polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales libres en presencia de al menos un coloide de protección, en cuyo caso el polímero en emulsión preparado mediante polimerización en emulsión presenta una temperatura de transición vítrea de -30 a 0 °C y está formado en el 100% de monómeros que se seleccionan de ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, estireno y sus mezclas, y el coloide de protección

- (i) se emplea en una cantidad de 7 a 30 % en peso, respecto de la cantidad de polímero en emulsión,
- (ii) está compuesto en al menos 40% en peso de monómeros principales los cuales se seleccionan del grupo constituido por (met) acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀, estireno, alfa-metilestireno y sus mezclas,
- 40 (iii) está compuesto en al menos el 15% en peso de monómeros ácidos los cuales se seleccionan de ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas, y
- (iv) presenta un peso molecular promedio en número de 1000 a 10000.

Con esta composición se produce preferiblemente el embalaje de acuerdo con la invención. Después de aplicarse sobre un sustrato y después de secarse, la dispersión de polímero de esta composición forma un recubrimiento que es autoadhesivo a temperatura ambiente y resistente al bloqueo respecto de las superficies de poliamida.

45 También es objeto de la invención el uso de las dispersiones de copolímero acuosas descritas previamente para la preparación de un embalaje sellables frío, recerrable después de abrirlo por primera vez. Después de aplicarse sobre el sustrato y después de secarse, la dispersión de polímero forma un recubrimiento autoadhesivo, resistente al bloqueo, a temperatura ambiente.

La composición de la invención es adecuada para sellar en frío dos sustratos cualesquiera, en cuyo caso

- ambos sustratos, y los sitios donde deben pegarse, están recubiertos o se recubren respectivamente con la composición de la invención, y

5 - ambos sustratos se ponen en contacto, opcionalmente ejerciendo presión, y la temperatura en la composición recubierta es menor a 40 °C (sellado en frío, véase antes).

Sustratos contemplados para pegarse incluyen cualesquiera sustratos deseados tales como, por ejemplo, sustratos hechos de madera, metal, papel o plástico que pueden pegarse entre sí en cualquier combinación, en cuyo caso al menos un sustrato es preferiblemente una película polimérica. Para este propósito, los sustratos se recubren con la composición de la invención.

10 El recubrimiento puede efectuarse de manera convencional tal como por ejemplo imprimiendo, principalmente imprimiendo por flexografía o imprimiendo por huecogrado (impresión por grabado). Los espesores de capa (después de secar) son, por ejemplo, 1 a 30 g/m², preferentemente 1 a 10 g/m² o 1 a 5 g/m². La composición de la invención es adecuada principalmente para producir embalajes. Los embalajes contemplados son aquellos

15 Pueden mencionarse, por ejemplo, embalajes hechos de películas poliméricas, también opcionalmente películas poliméricas metalizadas, por ejemplo de polietileno, polipropileno, PVC, poliéster y/o poliacetato.

Para producir embalajes es principalmente adecuado un soporte recubierto por ambos lados, en cuyo caso el soporte tiene por un lado (en lo sucesivo denominado el lado frontal) una capa externa de la composición de la invención y por el otro lado (denominado en lo sucesivo como lado trasero) tiene un recubrimiento externo de liberación. El soporte puede componerse, por ejemplo, de una de las películas poliméricas o películas metalizadas mencionadas previamente, principalmente pueden mencionarse películas de polipropileno orientado, polietileno, preferentemente polietileno de alta densidad o polietilentereftalato. Películas poliméricas también pueden someterse previamente a tratamiento corona. La composición de la invención puede recubrir directamente el lado frontal del soporte, entre soporte y la composición de la invención también pueden encontrarse, no obstante, otras capas, por ejemplo capas de imprimación, capas barreras o capas de tinta de impresión a color o blanco y negro, aunque en cuyo caso las capas de tinta de impresión se encuentran preferentemente en el lado trasero del soporte lo esencial es que la capa de la composición de la invención se encuentre localizada en la parte externa.

El recubrimiento de liberación también puede ser de cualquier material, puede ser una película polimérica, por ejemplo una película de polipropileno orientado que se ha laminado o co-extrudido, o un barniz líquido tal como un barniz de poliamida, el cual se aplica y se hace película; lo esencial es que la capa de adhesivo aplicada al lado frontal del soporte (en el presente caso, la composición de la invención) no se adhiera al recubrimiento de liberación (resistencia de bloqueo). Al soporte, en general, se enrolla y más tarde se procesa a partir del rollo. Durante el enrollamiento el lado frontal y lado trasero del soporte se ponen en contacto directo. Una adhesión del lado frontal al lado trasero inutilizaría el soporte. Entre el recubrimiento de liberación y el soporte pueden encontrarse otras capas; se contemplan a su vez capas de una imprimación que mejore la adhesión, y capas de tinta de impresión. El recubrimiento de liberación externo también tiene la tarea de proteger las capas inferiores, digitalmente la capa de tinta de impresión contra efectos externos.

Los soportes preferidos están compuestos de la manera siguiente, en cuyo caso la secuencia de las capas corresponde a la disposición espacial:

40 capa adhesiva (composición de la invención)
soporte
capa de imprimación opcional
capas de tinta de impresión opcional
recubrimiento de liberación.

45 El soporte recubierto en ambos lados se usa principalmente para preparar embalajes, para cuyo propósito preferentemente se pega consigo mismo mediante sellamiento en frío, en cuyo caso se ponen en contacto respectivamente los lados frontales recubiertos con la composición externa de la invención. En este caso es esencial que ambos soportes que van a pegarse están recubiertos con la composición de la invención en los sitios que se van a pegar y que forman la costura sellada de más tarde. El embalaje se cierra mediante sellamiento en frío de la capa de adhesivo tan pronto como el contenido embalado ácido introducido. Los embalajes son adecuados principalmente para comestibles.

En el embalaje recerrable, sellado en frío, de la invención, se forma el sellamiento en frío preferiblemente en una primera y una segunda sección de cierre, en cuyo caso la fuerza de adhesión del sellamiento en frío en la primera y la segunda sección es más grande que la fuerza de adhesión dentro de sellamiento en frío, de tal modo que el

sellamiento en frío se separan y se obtiene parcialmente en la primera y parcialmente en la segunda sección de cierre cuando el cierre se abre, es decir, al abrir el embalaje hay una fractura de cohesión de la capa de sello.

Al producir el embalaje, la composición usada para el sello en frío se aplica preferiblemente en una cantidad de 2 a 5 g/m² (respecto de los sólidos) cada sección de cierre.

5 Las fuerzas de cierre del embalaje de la invención son preferiblemente tales que la fuerza de apertura inicial es de al menos 2 N/15 mm, preferiblemente de 2,5 a 5 N/15 mm, medida de acuerdo con el método descrito en los ejemplos. Las fuerzas de apertura para una o varias operaciones de volver a cerrar es preferiblemente de al menos 0,5 N/15 mm, preferiblemente de 0,5 a 2 N/15mm o 1 a 1,5 N/15 mm, medida de acuerdo con el método descrito en los ejemplos.

10 También es objeto de la invención una película polimérica recubierta, en cuyo caso una película de soporte de polímero está recubierta al menos parcialmente, es decir al menos en las áreas que forman la costura de sello más tarde, con una composición de la invención. La película polimérica de la invención tiene preferiblemente un primer y un segundo lado, en cuyo caso el primer lado está recubierto como capa externa al menos parcialmente con una composición de la invención y el segundo lado tiene un recubrimiento de liberación como capa externa. En una
15 modalidad, la lámina de soporte de polímero de la lámina polimérica que está recubierta de acuerdo con la invención se compone de polietileno o polipropileno orientado y el recubrimiento de liberación se forma a base de poliamida.

También es objeto de la invención el uso de la lámina polimérica recubierta de acuerdo con la invención para producir embalajes, principalmente embalajes en forma de película para comestibles.

20 También es objeto de la invención un método para producir un embalaje capaz de re-cerrarse, sellado en frío, en cuyo caso se aplica una composición de la invención, tal como se describió detalladamente antes, en forma de una dispersión acuosa de polímero sobre un sustrato de embalaje, se seca y se sella en frío.

Ejemplos

En tanto no resulte algo diferente del contexto, los porcentajes significan siempre porcentajes en peso. La indicación de un contenido se refiere al contenido en solución o dispersión acuosas.

25 Se usaron los siguientes ingredientes:

Oppalyte® 33MW247: película recomendada para aplicaciones de sello en frío, hecha de polipropileno tratado en superficie, orientado biaxialmente de la empresa Exxon Mobil Corp.

Treofan® SHD40: película recomendada para aplicaciones de sello en frío, hecha de polipropileno orientado, de la empresa Treofan GmbH & Co. KG

30 Gecko® Coldseal barniz de liberación 70 GL 282547: barniz de liberación de poliamida con base en solvente de la empresa Huber Group

Ensayo de sello en frío

Revestimiento con barniz de liberación de poliamida

35 Se usó un aplicador de alambre de 0,07mm para aplicar Gecko® Coldseal barniz de liberación 70 GL 282547 al lado tratado previamente de la película de OPP SHD40 y se secó durante 10 segundos con aire caliente. La cantidad de aplicación de barniz de liberación es de aproximadamente 1,0g/m².

Recubrimiento de la película de OPP

40 Con el aplicador de/se aplicó el adhesivo al lado tratado previamente de la película de OPP Oppalyte ® 33MW247 y se secó durante un minuto a 70 °C. La película recubierta se cubrió con una película de OPP recubierta con barniz de liberación.

Resistencia de la costura de sello (RCS)

Se cortaron franjas de 15 mm de ancho de la película recubierta y se sellaron una a la otra (adhesivo contra adhesivo) en el aparato de sello durante 0,5 segundos con 200N (1,4 bar). 30 segundos después del sellado se determinan las resistencias al pelado en N/15 mm con una velocidad de pelado de 50 mm/minutos.

Ensayo de bloqueo

La película recubierta se coloca contra el lado recubierto con barniz de liberación de una película de OPP SHD40 y se carga con 10 t una sección circular que tiene un diámetro de 10 cm durante un día. Después se determinan las resistencias al pelado de franjas de 25 mm de ancho en N/25 mm, con una velocidad de pelado de 800 mm/minutos.

5 Resistencia a re-cerrarse

Los especímenes de prueba se producen de la misma manera que para el ensayo de la resistencia de la costura de sellado, y se sellan entre sí de la misma manera. El sello se abre luego y se cierra de nuevo cinco veces a mano. Para cerrar en cada caso se hace rodar sobre el sello un rodillo manual que pesa 2 kg una vez hacia adelante y una vez hacia atrás. La resistencia de la costura sellada determinada entonces es la resistencia a re-cerrarse después de cerrar cinco veces.

Todos los ensayos se efectúan a temperatura ambiente (20°C).

Ejemplo B1

15 Poli(acrilato de etilo), producido mediante polimerización en emulsión en presencia de 0,2 partes en peso (respecto de 100 partes en peso de monómero) de t-dodecilmercaptano así como en presencia de un coloide de protección con un peso molecular promedio en número de 4000, preparado a partir de 44 partes en peso de ácido acrílico y 56 partes en peso de acrilato de temperatura de transición vítrea: -25 °C.

Ejemplo B2

20 Poli(acrilato de etilo), preparado mediante polimerización en emulsión en presencia de 0,2 partes en peso (respecto de 100 partes en peso de monómero) de t-dodecilmercaptano así como en presencia de un coloide de protección con un peso molecular promedio en número de 9000, preparado a partir de 32 partes en peso de ácido acrílico, 24 partes en peso de estireno, 33 partes en peso de alfa-metilestireno, 5 partes en peso de acrilato de etilhexilo y 5 partes en peso de acrilato de isoocilo. Temperatura de transición vítrea: -25 °C.

Ejemplo B3

25 Poli(acrilato de etilo), preparado mediante polimerización en emulsión en presencia de 0,2 partes en peso (respecto de 100 Partes en peso de monómero) de t-dodecilmercaptano así como en presencia de un coloide de protección con un peso molecular promedio en número de 9200, preparado a partir de 33 partes en peso de ácido acrílico, 32 partes en peso de estireno, 30 partes en peso de alfa-metilestireno y 5 partes en peso de acrilato de isoocilo. Temperatura de transición vítrea: -25 °C.

Ejemplo B4

30 Copolímero de 70 partes en peso acrilato de n-butilo y 30 partes en peso de estireno, preparado mediante polimerización en emulsión en presencia de 0,2 partes en peso (respecto de 100 partes en peso de monómero) de t-dodecilmercaptano así como en presencia de un coloide de protección con un peso molecular promedio en número de 4000, preparado a partir de 44 partes en peso del ácido acrílico y 56 partes en peso acrilato de n-butilo. Temperatura de transición vítrea: -15 °C.

35 Ejemplo B5

Tal como el ejemplo B1, sin t-dodecilmercaptano.

Ejemplo comparativo C1

Látex de caucho natural comercialmente usual

NK Latex de la empresa Eukalin, contenido de sólidos 55%

40 **Ejemplo comparativo C2**

Copolímero de 70 partes en peso de acrilato de etilo y 30 partes en peso de estireno, preparado mediante polimerización en emulsión en presencia de 0,2 partes en peso (respecto de 100 partes en peso de monómero) de t-dodecilmercaptano, así como en presencia de un coloide de protección con un peso molecular promedio en número

de 4000, preparado a partir de 44 partes en peso de ácido acrílico y 56 partes en peso de acrilato de n-butilo. Temperatura de transición vítrea: +5 °C.

Ejemplo comparativo C3

- 5 Copolímero de 44 partes en peso de acrilato de etilo y 56 partes en peso de acrilato de n-butilo, preparado mediante polimerización en emulsión en presencia de 0,2 partes en peso (respecto de 100 partes en peso de monómero) de t-dodecilmercaptano, así como en presencia de un coloide de protección con un peso molecular promedio en número de 4000, preparado a partir de 44 partes en peso de ácido acrílico y 56 partes en peso de acrilato de n-butilo. Temperatura de transición vítrea: -36 °C.

Ejemplo comparativo C4

- 10 Tal como el ejemplo B1, preparado mediante polimerización en emulsión en presencia de emulsionantes, sin coloide de protección.

Los resultados de los ensayos de sellamiento en frío se representan en la tabla 1.

Tabla 1: Resultados de los ensayos de sellamiento en frío

	Resistencia de la costura de sello [N/15 mm]	Resistencia al bloqueo respecto del recubrimiento de liberación [N/25 mm]	Resistencia a re-cerrarse después de re-cerrar cinco veces [N/15 mm]
B1	4,0	0,05	1,0
B2	2,6	0,06	0,9
B3	3,0	0,05	1,0
B4	2,3	0,1	0,8
B5	3,0	0,06	1,0
C1	2,0	0,0	0,0
C2	0,7	0,0	0,0
C3	0,7	0,43	0,5
C4	0,8	0,07	0,4

- 15 Las composiciones de la invención B1 a B5 se distinguen frente a las composiciones comparativas C1 a C4 por una combinación inesperada de propiedades ventajosas respecto de una alta resistencia a la costura de sellado de más de 2 N/15 mm, una buena resistencia al bloqueo de máximo 0,1 N/25 mm así como una alta resistencia de re-cierre de más de 0,5 N/15 mm.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Embalaje recerrable con una capa adhesiva recerrable después de abrir el embalaje, en cuyo caso la capa adhesiva contiene un polímero en emulsión que está compuesto en al menos 60% en peso de monómeros principales que se seleccionan del grupo constituido por (met) acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos enlaces dobles y mezclas de estos monómeros, en cuyo caso el polímero en emulsión puede prepararse mediante polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales libres en presencia de al menos un coloide de protección y presenta una temperatura de transición vítrea en el rango de -30 a 0 °C.
- 10 2. Embalaje recerrable según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** el polímero en emulsión preparado mediante polimerización en emulsión está desprovisto de grupos de ácido.
- 15 3. Embalaje recerrable según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el polímero en emulsión producido mediante polimerización en emulsión está compuesto en 60 a 100% en peso de al menos un acrilato de alquilo de C₁ a C₂₀, sus mezclas con estireno.
- 20 4. Embalaje recerrable según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se forma el sello en frío entre una primera y una segunda secciones de cierre, en cuyo caso la fuerza de adhesión del sello en frío a la primera y la segunda sección es mayor que la fuerza de adhesión dentro del sello frío, de tal modo que el sello frío se separa y se adhiere parcialmente en la primera y parcialmente en la segunda sección del cierre cuando el cierre se abre.
5. Embalaje recerrable según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el embalaje tiene una fuerza de apertura inicial de al menos 2 N/15 mm y fuerzas de abertura para una o varias operaciones de re-cierre de al menos 0,5 N/15 mm.
- 25 6. Embalaje recerrable según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el sello frío se aplica en una cantidad de 2 a 5 g/m² sobre cada sección de cierre.
7. Embalaje recerrable según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el coloide de protección
- (i) se emplea en una cantidad de 7% a 30% en peso, respecto de 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse,
- 30 (ii) está compuesto en al menos 40% en peso de monómeros principales que se seleccionan del grupo constituido por (met) acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos enlaces dobles y mezclas de estos monómeros,
- 35 (iii) está compuesto en al menos el 15% en peso de monómeros ácidos etilénicamente insaturados que se seleccionan preferentemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas, y
- (iv) presenta un peso molecular promedio en número de 1000 a 10000.
- 40 8. Embalaje recerrable según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el polímero en emulsión se preparan usando 0,05 a 0,5 % en peso, respecto de la cantidad de monómero, de al menos un regulador de peso molecular.
9. Embalaje recerrable según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la auto agresión de la capa adhesiva después de sellar en frío con 1,4 bar a 20°C es de al menos 2 N/15 mm y la adhesión de la capa adhesiva no sellada es a lo sumo de 0,1 N/25 mm después de cargar una superficie circular con un diámetro de 10 cm con 10 t durante un día a 20 °C, con respecto a una superficie de poliamida.
- 45 10. Embalaje recerrable según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el polímero en emulsión preparado mediante polimerización en emulsión presenta una temperatura de transición vítrea de -30 a 0 °C y está formado en el 100% de monómeros que se seleccionan de ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, estireno y sus mezclas y el coloide de protección

(i) se emplea en una cantidad de 7 a 30 % en peso, respecto de la cantidad de polímero en emulsión,

(ii) está compuesto en al menos el 40% en peso de monómeros principales que se seleccionan del grupo constituido por (met) acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀, estireno, alfa-metilestireno y sus mezclas,

5 (iii) está compuesto en al menos 15% en peso de monómeros ácidos etilénicamente insaturados que se seleccionan preferentemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y sus mezclas y

(iv) tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 10000.

11. Embalaje recerrable según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la polimerización en emulsión se efectúa en presencia del coloide de protección sin la adición de un emulsionante no polimérico.

10 **12.** Composición en forma de una dispersión acuosa de polímero en cuyo caso la dispersión acuosa de polímero es adecuada para la preparación de materiales de embalaje sellables en frío, capaces de re-cerrarse y en cuyo caso la dispersión de polímero puede prepararse mediante polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales libres en presencia de al menos un coloide de protección, en cuyo caso el polímero en emulsión preparado mediante polimerización en emulsión presenta una temperatura de transición vítrea -30 a 0 °C y está formado en el
15 100% de monómeros que se seleccionan de ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, estireno y su mezcla, y el coloide de protección

(i) se emplea en una cantidad de 7 a 30% en peso respecto de la cantidad del polímero en emulsión,

(ii) está compuesto en al menos el 40% en peso de monómeros principales que se seleccionan del grupo constituido por (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀, estireno, alfa-metilestireno y su mezcla,

20 (iii) está compuesto en al menos el 15% en peso de monómeros ácidos que se seleccionan de ácido acrílico, ácido metacrílico y su mezcla y

(iv) presenta un peso molecular promedio en número de 1000 a 10000,

caracterizado porque la dispersión de polímero después de aplicarse sobre un sustrato y después de secarse, forma un recubrimiento autoadhesivo a temperatura ambiente y resistente al bloqueo respecto de superficies de poliamida.

25 **13.** Películas poliméricas recubiertas, **caracterizadas porque** una película de soporte de polímero está recubierta al menos parcialmente con una composición de acuerdo con la reivindicación 12.

30 **14.** Películas poliméricas recubiertas de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizadas porque** la película polimérica presenta un primer y un segundo lado, en cuyo caso el primer lado está recubierto como capa externa al menos parcialmente con una composición de acuerdo con la reivindicación 12 y el segundo lado presenta un recubrimiento de liberación como capa externa.

15. Lámina polimérica recubierta según una de las dos reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la película de soporte de polímero se compone de polietileno o de polipropileno orientado y el recubrimiento de liberación se forma a base de poliamida.

35 **16.** Uso de una dispersión acuosa de polímero para la preparación de un embalaje sellables en frío que es capaz de recerrarse después de la apertura inicial, en cuyo caso la dispersión de polímero contienen un polímero en emulsión disperso en agua el cual está compuesto en al menos el 60% en peso de monómeros principales que se seleccionan del grupo constituido por (met) acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos insaturados etilénicamente, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de carbono,
40 hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos enlaces dobles y mezclas de estos monómeros, en cuyo caso el polímero en emulsión puede prepararse mediante polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales libres en presencia de al menos un coloide de protección y presenta una temperatura de transición vítrea en el rango de -30 a 0 °C.

45 **17.** Uso según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** la dispersión de polímero, después de aplicarse un sustrato y después de secarse, forma un recubrimiento autoadhesivo, resistente al bloqueo a temperatura ambiente.

18. Uso de acuerdo con una de las dos reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el sustrato es una película polimérica.

5 19. Método para la preparación de un embalaje sellables en frío, capaz de re-cerrarse, en cuyo caso una composición en forma de una dispersión acuosa de polímero se aplica a un sustrato de embalaje, se seca y se sellen frío y en cuyo caso la composición contiene un polímero en emulsión el cual está compuesto en al menos el 60% en peso de monómeros principales que se seleccionan del grupo constituido por (met) acrilatos de alquilo de C1 a C 20, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos insaturados etilénicamente, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y 10 12 enlaces dobles y mezclas de estos monómeros, en cuyo caso el polímero en emulsión puede prepararse mediante polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales libres en presencia de un coloide protección y presenta una temperatura de transición vítrea en el rango de -30 a 0 °C.