

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 963**

51 Int. Cl.:

C08F 2/20	(2006.01)
B05D 3/00	(2006.01)
C08F 2/24	(2006.01)
C09D 133/14	(2006.01)
C09J 7/02	(2006.01)
C09J 133/14	(2006.01)
C09J 133/10	(2006.01)
B65D 75/58	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2014 PCT/EP2014/055225**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14154507**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2014 E 14711217 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2978818**

54 Título: **Uso de una dispersión polimérica para sellar en frío**

30 Prioridad:

26.03.2013 EP 13161125

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

10.10.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KUNTZ, ANDREA;
SCHUMACHER, KARL-HEINZ y
KIENER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 636 963 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

Uso de una dispersión polimérica para sellar en frío

5 La invención se refiere al uso de una dispersión polimérica para sellar en frío, y la dispersión polimérica contiene un polímero dispersado en agua con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -20 a $+10$ °C, el cual puede prepararse mediante polimerización en emulsión de monómeros en presencia de al menos un coloide polimérico de protección y el polímero está formado por el 0,05 hasta menos del 1 % en peso de un monómero M, seleccionado del grupo compuesto por monómeros de (met)acrilato que tiene un sustituyente de la fórmula



10 en la cual X representa CH_2 , O, NH o NR y R representa un grupo alquilo de C_1 a C_4 . La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de embalajes sellados en frío y a los embalajes que pueden obtenerse mediante este procedimiento.

15 Las composiciones que pueden sellarse en frío son productos adhesivos que después de aplicarse y secarse sobre un sustrato no son pegajosas al tacto aunque se adhieren unas a otras al presionarse a temperatura ambiente y aplicando presión. Se diferencian de los adhesivos sensibles a la presión por la ausencia de pegajosidad o, en cualquier caso, por muy baja pegajosidad a temperatura ambiente. Se diferencian de composiciones sellables al calor porque pueden pegarse unas a otras bajo presión sin activación térmica. Las composiciones sellables en frío son conocidas, por ejemplo para cerrar embalajes con forma de bolsa, principalmente para alimentos u otros productos sensibles al calor en cuyo embalaje no se desea la aplicación de calor, por ejemplo en el caso de los helados o los chocolates o si se requieren altas velocidades de embalaje y altos ritmos de trabajo. Debido a sus propiedades no pegajosas, los sustratos recubiertos con estas pueden enrollarse en rodillos y almacenarse antes de la aplicación, sin adherirse al otro lado opuesto del sustrato de soporte, lado que preferiblemente está provisto con un recubrimiento de liberación. De manera típica, para adhesivos de sellado en frío se usan dispersiones poliméricas que son a base de látex de caucho natural. La desventaja en este caso es una volatilidad comparativamente alta del precio, oscilaciones naturales de la calidad de la materia prima natural y, ante todo, el potencial alergénico que estos productos naturales albergan.

25 En la publicación WO 2011/073221 A2 se describen embalajes sellados en frío, que pueden volver a cerrarse. En tal caso se emplean un polímero en emulsión que ha sido preparado en presencia de un coloide de protección.

30 Habitualmente se emplean dispersiones de sellado aplicando sobre una película y secando. Después, la película recubierta con adhesivo se enrolla y en algunos casos se almacena por meses. Durante este almacenamiento se aplican altas presiones. Se ha establecido que la presión aplicada durante el almacenamiento modifique el adhesivo y la resistencia de la costura del sello de las películas recubiertas después de almacenamiento a presión es ostensiblemente más baja que antes del almacenamiento bajo presión.

35 El objetivo es proporcionar otras composiciones para el sellado en frío, en cuyo caso las composiciones están desprovistas, tanto como es posible, de potencial alergénico y disolventes orgánicos; es decir, son dispersiones acuosas de polímeros, no contienen emulsionantes o contienen tan poco como es posible y después de secarse forman un recubrimiento capaz de sellarse en frío. El objetivo es principalmente que después del sellado en frío las composiciones presenten resistencias de costura de sellado tan altas como sea posible, ante todo incluso después del almacenamiento a presión de películas recubiertas. Además, las composiciones deben ser capaces de aplicarse de la mejor manera mediante técnicas de aplicación (como, por ejemplo, mediante estampado), principalmente sobre sustratos de películas.

40 El objetivo se logra de acuerdo con la intención usando una dispersión polimérica para sellar en frío, y la dispersión polimérica contiene al menos un polímero dispersado en agua el cual puede prepararse mediante polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales libres en presencia de al menos un coloide polimérico de protección (en lo sucesivo también denominado polímero en emulsión) y el polímero presenta una temperatura de transición vítrea calculada en el intervalo de -20 a $+10$ °C y el polímero está formado por hasta el 0,05 hasta menos del 1 % en peso, de preferencia hasta el 0,07 al 0,8 % en peso de al menos un monómero M que se selecciona del grupo compuesto por monómeros de (met)acrilato que tienen un sustituyente de la fórmula



en la cual X representa CH_2 , O, NH o NR y R representa un grupo alquilo de C_1 a C_4 .

El sellado en frío puede efectuarse recubriendo un sustrato adecuado, por ejemplo un sustrato de embalaje con una composición que contiene el polímero en emulsión en forma de una dispersión polimérica acuosa, seguido de secado sellado subsiguiente a temperaturas por ejemplo no mayores a 40 °C o de no más de 30 °C.

5 La dispersión polimérica puede emplearse como adhesivo de sellado en seco. De preferencia, además de monómeros de (met) acrilato de alquilo no funcionalizados tales como, por ejemplo, acrilato de etilo, se emplea un monómero funcional con grupo ureido, por ejemplo metacrilato de etilo-ureido (también denominado UMA o metacrilato de ureido), de preferencia en combinación con monómeros de ésteres de vinilo, por ejemplo acetato de vinilo. De esta manera puede lograrse un incremento significativo de la resistencia de costura de sellado.

10 Mientras que las dispersiones poliméricas rituales, estabilizadas con coloide protector, que se emplean como materias primas para adhesivos de sellado en frío, presentan resistencias de costura de sellado de 4 -5 N/15 mm, mediante el empleo de solamente 1 pphm (parts per hundred monomers; partes en peso por 100 partes en peso de monómeros) de UMA (de preferencia al 25% en metacrilato de metilo) se incrementa la resistencia de costura de sellado a, por ejemplo, 7 N/15 mm.

15 Sellable en frío significa que si dos superficies recubiertas con una composición según la invención y secadas a temperaturas de menos de 40 °C, principalmente de menos de 30 °C o menos de 25 °C, principalmente a temperatura ambiente (20 °C), se ponen en contacto ejerciendo presión, se adhieren una a la otra. De preferencia, la adherencia (autoadhesión) después de sellar con 1,4 bares a 20°C es de al menos 2 N/15 mm (fuerza inicial de abertura), medida de acuerdo con el método descritos en los ejemplos para determinar la resistencia de costura de sellado. Al aplicar en la 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 de 15 a 25 °C y a presiones de unos pocos milibares hasta varios bares por encima de la presión normal (1 bar), por ejemplo a 0,01 a 5 bar, principalmente de 0,1 a 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 a 20 segundos, principalmente de 0,1 a 3 segundos; habitualmente es principalmente de 0,5 segundos.

25 Después de aplicarse sobre un sustrato y secarse, las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención forman un recubrimiento que es preferiblemente autoadhesivo y resistente al bloqueo frente a los recubrimientos de liberación de poliamida. Autoadhesivo significa que dos superficies recubiertas son sellables en frío entre sí. La autoadhesividad de la capa adhesiva después de sellar en frío con 1,4 bares a 20 °C es preferiblemente de al menos 2 N/15 mm. Resistente al bloqueo significa que la adherencia de una superficie recubierta con una composición según la invención y secada, es decir la adherencia de una capa de adhesivo no sellada, frente a una capa de liberación de poliamida, después de la carga de una superficie circular con diámetro de 10 cm con 10 toneladas durante un día a 20 °C es de máximo 0,1 N/25 mm, medida de acuerdo con el método descritos en los ejemplos.

35 Embalajes preferidos, películas recubiertas y composiciones tienen o producen una fuerza de abertura inicial (resistencia de costura de sellado) de al menos 2 N/15 mm y una resistencia al bloqueo del recubrimiento de sellado en seco contra un recubrimiento de liberación de poliamida preferiblemente de máximo 0,1 N/25 mm, medida respectivamente de acuerdo con los métodos descritos en los ejemplos.

40 Las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención son dispersiones de polímeros en medio acuoso. El medio acuoso es, por ejemplo, agua completamente desmineralizada o también mezclas de agua y un disolvente miscible con esta, tal como metanol, etanol o tetrahidrofurano. Preferiblemente no se emplean disolventes orgánicos. Los contenidos de sólidos de las dispersiones son preferiblemente de 15 a 75 % en peso, preferiblemente de 40 a 60 % en peso, principalmente de más de 50 % en peso. El contenido de sólidos puede ajustarse, por ejemplo, mediante ajuste correspondiente de la cantidad de agua y/o las cantidades de monómero empleadas en la polimerización por emulsión. El tamaño medio de partícula de las partículas poliméricas dispersadas en la dispersión acuosa es preferiblemente de menos de 400 nm, principalmente de menos de 300 nm. El tamaño medio de partícula se encuentra de modo particularmente preferido entre 140 y 280 nm. Por tamaño medio de partícula se entiende aquí el valor d_{50} de la distribución de tamaños de partícula, es decir que 50% en peso de la masa total de todas las partículas tienen un diámetro de partícula inferior al valor d_{50} . La distribución de pesos de partículas puede determinarse de manera conocida mediante la ultracentrifugación analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie [Química macromolecular] 185 (1984), páginas 1025 - 1039). El valor de pH de la dispersión polimérica se ajusta preferiblemente a un pH de más de 4, principalmente a un valor de pH entre 5 y 9.

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

55 Las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención son preferiblemente pobres en emulsionantes, es decir contienen emulsionantes (sustancias tensioactivas, anfílicas, no poliméricas, adicionadas a la mezcla de polimerización) en una cantidad preferiblemente de menos de 3 o menos de 1% en peso. Particularmente se prefieren sistemas sin emulsionantes. En una forma de realización de la invención, la polimerización en emulsión

realizada en presencia del coloide protector se efectúa por lo tanto sin emulsionante, es decir sin adición de emulsionante.

En lo sucesivo, la denominación "(met)acril..." y similares se usan como notación abreviada de "acril... o metacril...".

5 Los coloides protectores son compuestos poliméricos que enlazan grandes cantidades de agua durante la solvatación y son capaces de estabilizar dispersiones de polímeros hidrosolubles. En contraste con los emulsionantes, por lo regular no disminuyen la tensión interfacial entre las partículas de polímero y el agua. El peso molecular medio de número de los coloides protectores se encuentra preferiblemente por encima de 1000 g/mol, principalmente por encima de 2000 g/mol y es preferiblemente hasta de 50000 g/mol o hasta de 10000 g/mol, por ejemplo de 1000 a 100000 g/mol, de 1000 a 10000 g/mol o de 2000 a 10000 g/mol.

10 Los coloides protectores son preferiblemente hidrosolubles, es decir se disuelven en agua al menos en 10 g/l a 23 °C y a pH > 5,5.

15 Los coloides protectores se usan de preferencia en una cantidad de 0,5 a 60 partes en peso o de 1 a 30 partes en peso, de modo particularmente preferido de 7 a 30 partes en peso (principalmente si el contenido total de sólidos de la composición de acuerdo con la invención es de más de 50 % en peso), respecto de 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse. Una descripción detallada de los coloides protectores se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Métodos de la química orgánica], Volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe [Sustancias macromoleculares], editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Como coloides protectores se toman en consideración, por ejemplo, polímeros anfífilicos, es decir polímeros con grupos hidrófugos e hidrofílicos. Pueden ser polímeros naturales, tales como almidones, o polímeros sintéticos.

20 El coloide protector se forma preferiblemente de al menos 40% en peso de monómeros principales no iónicos, los cuales se definen detalladamente más adelante, así como de un tipo de monómero que se selecciona de monómeros ácidos etilénicamente insaturados. El coloide protector puede formarse además, de manera opcional, a partir de otros monómeros preferiblemente no iónicos. El coloide protector está compuesto preferiblemente en al menos 40 % en peso, principalmente de 40 a 80 % en peso o de 50 a 80 % en peso de monómeros principales que se seleccionan del grupo compuesto por (met) acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, 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 C y uno o dos enlaces dobles, y mezclas de estos monómeros.

30 Monómeros principales para el coloide protector son, por ejemplo, ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con un residuo de alquilo de C₁-C₁₀, como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo. Principalmente también son adecuadas mezclas de los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico. Los ésteres de vinilo de los ácidos carboxílicos que tienen 1 a 20 átomos de C 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 toman en consideración vinilo-tolueno, alfa- y para-metilestireno, alfa-butil estireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y de preferencia 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 dimetílico de vinilo o éter isobutílico de vinilo. Se prefieren éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos de C y dos enlaces dobles olefínicos pueden mencionarse butadieno, isopreno y cloropreno. Como monómeros principales para el coloide protector 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.

45 El coloide protector está compuesto además de preferencia 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 ácidos etilénicamente insaturados son, por ejemplo, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y ácido vinilofosfónico. Como ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se emplean preferiblemente ácidos mono- y dicarboxílicos alfa, beta-monoetilénicamente insaturados que tienen 3 a 6 átomos de C en la molécula. Ejemplos de estos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido viniloacético y ácido viniloláctico. Como ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados son adecuados, por ejemplo, ácido vinilosulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo. Se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico y su mezcla; particularmente se prefiere ácido acrílico. Durante la polimerización los monómeros ácidos pueden emplearse en forma de ácidos libres, y en forma neutralizada parcial o completamente con bases adecuadas. De preferencia se emplea sosa cáustica, potasa cáustica o amoniaco en calidad de agente de neutralización.

De preferencia el coloide protector está compuesto en 50 a 80 % en peso de (met)acrilatos de alquilo de C₂ a C₁₀ y en 20 a 50 % en peso de ácido (met)acrílico y preferiblemente sin otros monómeros.

En una forma preferida de realización, el coloide protector

5 (i) se emplea en una cantidad de 7 a 30 partes 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 compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo que tienen hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que tienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos que tienen 2 a 8 átomos de C 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

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

15 La sustancia activa que funge como aglutinante para el sellado en frío de la capa de adhesivo es el polímero en emulsión que puede prepararse mediante polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales libres, también llamado en lo sucesivo polímero adhesivo. El polímero adhesivo se compone preferiblemente en al menos 60 % en peso, preferiblemente en al menos 80 % en peso, por ejemplo de 80 a 99,5 % en peso, de modo particularmente preferido en al menos 90 % en peso de uno o de varios de los monómeros principales descritos a continuación. Los monómeros principales se seleccionan del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₂₀, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos que tienen 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles, o mezclas de estos monómeros.

25 Pueden mencionarse, por ejemplo, ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. También son adecuados principalmente mezclas de los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico. Ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C 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 toman en consideración vinilo tolueno, a- y p-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilnitrilo. 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 de vinilometilo o éter de vinilo-isobutilo. Se prefieren éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos de C y dos enlaces dobles olefínicos pueden mencionarse butadieno, isopreno y cloropreno.

35 Como monómeros principales para el polímero adhesivo se prefieren los acrilatos y metacrilatos de alquilo de C₁ a C₁₀, principalmente acrilatos y metacrilatos de C₁ a C₈ y compuestos aromáticos de vinilo, principalmente estireno 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 y acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo, estireno y mezclas de estos monómeros.

40 Además de los monómeros principales, el polímero adhesivo puede contener otros monómeros, por ejemplo monómeros con grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico o 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 también grupos hidroxilo, por ejemplo (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, (met)acrilatos de amino como (met)acrilato de 2-aminoetilo. Como otros monómeros también pueden mencionarse monómeros de reticulación.

Sin embargo, de preferencia, el polímero adhesivo o el polímero en emulsión preparado mediante polimerización en emulsión se encuentra libre de grupos de ácido.

50 Principalmente, el polímero adhesivo está compuesto en al menos 60 % en peso, de modo particularmente preferido en al menos 80 % en peso, por ejemplo de 60 a 99,9 % en peso, y de modo muy particularmente preferido en al menos 95 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo de C₁ a C₂₀, su mezcla o su mezcla con estireno y/o acetato de vinilo.

El polímero puede estar compuesto, por ejemplo, de

- (a) 90 a 99 % en peso de al menos un primer monómero que se seleccionan de acrilato de n-butilo y acrilato de etilo,
- (b) 0,1 a 9,9 % en peso de al menos un segundo monómero que se selecciona de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo y estireno,
- (c) 0,05 a 0,95 % en peso (met)acrilato de ureido.

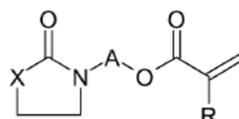
5 En una forma de realización el aglutinante es un copolímeros de acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo y metacrilato de etilo-ureido.

El polímero se forma en 0,05 a menos de 1 % en peso, de preferencia en 0,07 a 0,8 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros empleados para la preparación del polímero, de al menos un monómero M que se selecciona del grupo compuesto por monómeros de (met)acrilato que tienen un sustituyente de la fórmula



10 en la cual X representa CH₂, O, NH o NR y R representa un grupo alquilo de C₁ a C₄. La flecha en el átomo de N significa el sitio de conexión del sustituyente al monómeros de (met)acrilato. En el caso de X igual a NH o NR, se trata de un monómero M con un grupo ureido. En el caso de X igual a O o CH₂, los monómeros M se denominan monómeros con un grupo análogo a ureido.

15 Los monómeros M son, por ejemplo, aquellos de la fórmula



20 en la cual X tiene el significado antes indicado, R representa hidrógeno o metilo y A representa un grupo de compuesto divalente, de preferencia un grupo alquilo de C₁ a C₁₀ o un grupo alquilo de C₂ a C₄. Particularmente se prefieren (met) acrilatos de alquil-ureido con 1 a 10 átomos de C, de preferencia 2 a 4 átomos de C en el grupo alquilo, principalmente metacrilato de etilo-ureido (también denominado como metacrilato de ureido o UMA).

El polímero se forma preferiblemente en 100% de monómeros que se seleccionan de ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, ésteres de vinilo, estireno, (met) acrilato de ureido y su mezcla, y el coloide protector preferiblemente

- (i) se emplea en una cantidad de 7 a 30 % en peso, respecto de la cantidad del polímero,
- 25 (ii) y se compone en al menos 40 % en peso de monómeros principales que se seleccionan del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀, estireno, alfa-metilestireno y su mezcla, y
- (iii) en al menos 15 % en peso de monómeros ácidos etilénicamente insaturados que se seleccionan preferiblemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y su mezcla y
- (iv) presenta un peso molecular medio de número de 1000 a 10000.

30 El polímero en emulsión preparado en presencia de al menos un coloide protector tiene una temperatura de transición vítrea, calculada de -20 a +10 °C, de preferencia de -15 a +5 °C. El cálculo de la temperatura de transición vítrea es posible por medio de la ecuación de Fox. De acuerdo con Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie [Encyclopedia de Ullmann de la química industrial], volumen 19, página 18, 4ª edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980) para un

35 cálculo de la temperatura de transición vítrea de los polímeros mixtos se aplica en una buena aproximación:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

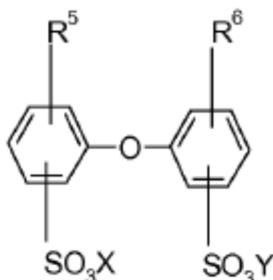
En la cual x¹, x², ..., xⁿ son las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y T_g¹, T_g²,..., T_gⁿ significan las temperaturas de transición vítrea respectivamente de los polímeros compuestos sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Los valores de T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y se listan en Ullmann's Eyclopedia of Industrial Chemistry, tomo 5, vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes de temperatura de transición vítrea de los homopolímeros incluyen, por ejemplo, J. Brandrup, E.H.

40

Immergut, Polymer Handbook, 1ª edición, J. Wiley, Nueva York 1966, 2ª edición J. Wiley, Nueva York 1975, y 3ª edición J. Wiley, Nueva York 1989.

La preparación de los polímeros puede efectuarse mediante polimerización en emulsión, luego se trata de un polímero en emulsión. Durante la polimerización en emulsión se usan por lo regular emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o estabilizantes en calidad de compuestos tensioactivos con el fin de apoyar la dispersión de los monómeros en el medio acuoso. De acuerdo con la invención, uno o varios de los coloides protectores antes mencionados pueden emplearse como único agente dispersante, es decir sin adición de emulsionantes. Pero si se desea, también pueden usarse conjuntamente pequeñas cantidades de emulsionantes. Los coloides protectores se carga previamente o se introducen simultáneamente con los monómeros al recipiente de polimerización. De preferencia se cargan previamente en el caso de la polimerización en emulsión, mientras que dado el caso los emulsionantes empleados adicionalmente pueden introducirse junto con los monómeros incluso en el transcurso de la polimerización. La polimerización en emulsión se efectúa preferiblemente en presencia de al menos un coloide protector sin adición de un emulsionante no polimérico.

Si se emplean emulsionantes como sustancias tensioactivas adicionales, entonces estos son preferiblemente emulsionantes aniónicos o no iónicos. Emulsionantes adecuados son, por ejemplo, alcoholes grasos etoxilados de C_8 a C_{36} o C_{12} a C_{18} con un grado de etoxilación de 3 a 50 o de 4 a 30, mono-, di- y trialkilfenoles etoxilados de C_4 a C_{12} o C_4 a C_9 con un grado de etoxilación de 3 a 50, sales de metal alcalino de ésteres dialquílicos del ácido sulfosuccínico, sales de metal alcalino y de amonio de sulfatos de alquilo de C_8 a C_{12} , sales de metal alcalino y de amonio de ácidos alquilosulfónicos de C_{12} a C_{18} y sales de metal alcalino y de amonio de ácidos alquilarilosulfónicos de C_9 a C_{18} . Emulsionantes catiónicos son, por ejemplo, compuestos con al menos un grupo amino o amonio y al menos un grupo alquilo de C_8 - C_{22} . Otros emulsionantes adecuados son compuestos de la fórmula general



en la cual R^5 y R^6 significan hidrógeno 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 de amonio. De preferencia, R^5 y R^6 significan residuos de alquilo lineales o ramificados, con 6 a 18 átomos de C o hidrógeno y principalmente con 6, 12 y 16 átomos de C, en cuyo caso R^5 y R^6 no son ambos simultáneamente hidrógeno. X e Y son preferiblemente iones de sodio, potasio o de amonio, en cuyo caso particularmente se prefiere sodio. Particularmente son ventajosos compuestos en los cuales X e Y son sodio, R^5 es un residuo alquilo ramificado con 12 átomos de C y R^6 es hidrógeno o R^5 . Con frecuencia se usan mezclas técnicas que presentan una fracción de 50 a 90 % en peso del producto mono-alquilado, por ejemplo Dowfax®2A1 (signo comercial de la Dow Chemical Company). Emulsionantes adecuados también se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 14/1, Makromolekulare Stoffe, 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, Nekaniil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten® E 3065, Disponil® FES 77, Lutensol® AT 18, Steinapol® VSL, Emulphor® NPS 25. También son adecuados emulsionantes copolimerizables que contienen un enlace doble etilénicamente insaturado, copolimerizable por radicales libres, por ejemplo emulsionantes aniónicos reactivos tales como Adeka® Resoap SR-10.

La polimerización en emulsión se efectúa por lo regular a 30 a 130 °C, de preferencia a 50 a 95 °C. El medio de polimerización puede estar compuesto tanto solamente de agua, como también de mezclas de agua y líquidos miscibles con esta, tales como metanol. De preferencia se usa sólo agua. La polimerización en emulsión puede realizarse tanto como un procedimiento de lotes, como también en forma de un procedimiento de alimentación, incluido un régimen por etapas o por gradientes. Se prefiere el procedimiento de alimentación en el cual se carga previamente una parte de la mezcla de polimerización, se calienta a la temperatura de polimerización, se polimeriza y a continuación el resto de la mezcla de polimerización se suministra de manera continua o por etapas, habitualmente mediante dos o más afluentes especialmente separados, de los cuales uno o más comprenden los monómeros en forma pura o en forma emulsionada.

La polimerización en emulsión se efectúa de preferencia en un régimen con rampas. En tal caso, la alimentación de los monómeros y opcionalmente también de los coloides protectores se efectúa con una velocidad de alimentación variable, y la velocidad inicial de la alimentación es más baja que la velocidad final de alimentación.

Por ejemplo, al menos 80 % en peso, de preferencia 80 a 100 % en peso de la cantidad total del coloide protector durante la polimerización en emulsión se conduce en el procedimiento de alimentación y la adición de monómero también se efectúa en el procedimiento de alimentación, en cuyo caso la velocidad de alimentación se incrementa con el tiempo, es decir que la velocidad final de la alimentación del monómero es más alta que la velocidad inicial.

5 La velocidad de alimentación se incrementa en este caso preferiblemente de manera continua o incremental en varios pasos, por ejemplo en al menos tres o al menos cinco pasos. De manera concebible, la velocidad de alimentación para el coloide protector también se incrementa de manera continua o varios pasos, por ejemplo en al menos tres o al menos cinco pasos, de manera incremental. Es decir que al inicio de la polimerización se encuentra solo muy poco o preferiblemente no se encuentra coloide protector en la carga inicial. La adición del coloide protector inicia preferiblemente sólo después de que haya iniciado la polimerización y al menos 1 % en peso, al menos 2 % en peso o al menos 5 % en peso de la cantidad total de monómero ya haya sido adicionada al recipiente de polimerización. La adición del coloide protector se efectúa en este caso preferiblemente de manera continua o incremental y en paralelo a la adición continua o incremental del resto de los monómeros.

15 De manera particularmente preferida el coloide protector se encuentra completamente en la carga inicial antes del inicio de reacción. En este caso, la neutralización de grupos ácidos del coloide protector puede efectuarse con una base adecuada (por ejemplo, hidróxido de metal alcalino o amoníaco) con retraso por ejemplo de 10 minutos, 20 minutos o 30 minutos después del inicio de la reacción de polimerización, o después del inicio de la alimentación de monómero.

20 De preferencia, la polimerización se efectúa de tal manera que durante la polimerización en emulsión se adicionen máximo 10% en peso de los monómeros empleados para la formación del polímero con la velocidad inicial de la alimentación de monómero o con una velocidad de alimentación que es más baja que la velocidad final de la alimentación de monómero.

25 En la polimerización en emulsión pueden emplearse sustancias auxiliares habituales y conocidas tales como, por ejemplo, iniciadores y reguladores hidrosolubles. Iniciadores hidrosolubles para la polimerización en emulsión son, por ejemplo, sales de amonio y de metal alcalino del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de ter-butilo. También son adecuados los sistemas iniciadores llamados de reducción-oxidación (red-ox). Los sistemas iniciadores re-dox se componen de al menos un agente de reducción casi siempre inorgánico y un agente de oxidación inorgánico u orgánico. Los componentes de oxidación son, 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 tales como, por ejemplo, sulfito de sodio, hidrosulfito de sodio, sales de metal alcalino del ácido disulfuroso tales como bisulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito a aldehídos alifáticos y cetonas alifáticas, como bisulfito de acetona o agentes de reducción tales como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores re-dox pueden usarse conjuntamente con compuestos de metal solubles, cuyo componente metálico puede presentarse en varios estados de valencia. Sistemas iniciadores re-dox habituales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de ter-butilo/bisulfito de sodio, hidroperóxido de ter-butilo /sal de Na de ácido hidroximetanosulfínico o hidroperóxido de ter-butilo/ácido ascórbico. Los componentes individuales, por ejemplo el componente de reducción, también pueden ser mezclas, por ejemplo una mezcla de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico y disulfido de sodio. Los compuestos mencionados se emplean casi siempre en forma de soluciones acuosas, en cuyo caso la concentración inferior se determina mediante la cantidad de agua justificable en la dispersión y la concentración superior se determina por la solubilidad del compuesto concernido en agua. En términos generales, la concentración es de 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 20 % en peso, de modo particularmente preferido de 1,0 a 10 % en peso, respecto de la solución. La cantidad de los iniciadores es en términos generales de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 5 % en peso, respecto de los monómeros que van a polimerizarse. También pueden usarse varios diferentes iniciadores en la polimerización en emulsión. Para retirar los monómeros residuales, después del final de la propia polimerización en emulsión habitualmente también se adiciona iniciador.

35 En la polimerización pueden emplearse reguladores, por ejemplo en cantidades de 0 a 1 partes en peso, o de 0,05 a 0,5 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, por ejemplo, compuestos con un grupo tiol tal como mercaptanos de ser-butilo, ésteres etil-alquílicos de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o ter.-dodecilmercaptano. Además pueden usarse reguladores sin grupo tiol, como por ejemplo terpinoles. En una forma preferida de realización, el polímero en emulsión se prepara usando 0,05 a 0,5 partes en peso, respecto de la cantidad de monómero, de al menos un regulador de peso molecular.

50 También es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de un embalaje sellado en frío, en cuyo caso se proporciona una composición en forma de una dispersión polimérica acuosa y se aplica sobre un sustrato de embalaje, se seca y se sella en frío con un segundo sustrato y la dispersión polimérica contiene al menos un polímero dispersado en agua, el cual puede prepararse mediante polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales libres en presencia de al menos un coloide protector polimérico y el polímero presenta una temperatura de transición vítrea calculada en el intervalo de -20 a +10 °C y el polímero está formado por el 0,05

al 1 % en peso de al menos un monómero seleccionado del grupo compuesto por monómeros de (met)acrilato con un sustituyente de la fórmula



en la cual X representa CH₂, O, NH o NR y R representa un grupo alquilo de C₁ a C₄.

- 5 La dispersión polimérica de acuerdo con la invención es adecuada para sellar en frío dos sustratos cualesquiera, y
- los dos sustratos en ambos sitios que deben pegarse están recubiertos o se recubren con la dispersión polimérica de acuerdo con la invención y
 - los dos sustratos se ponen en contacto, dado el caso ejerciendo presión, y la temperatura en la composición recubierta es de menos de 40 °C (sellado en frío, véase antes).
- 10 Como sustratos que van a pegarse se toman en consideración sustratos cualesquiera, por ejemplo de madera, metal, papel o plástico que pueden pegarse entre sí en cualquier combinación, en cuyo caso preferiblemente al menos un sustrato es una película polimérica. Para este propósito, los sustratos se recubren con la composición de acuerdo con la invención.
- 15 Después de aplicarse sobre un sustrato y secarse, la dispersión polimérica forma preferiblemente un recubrimiento autoadhesivo, resistente al bloqueo a temperatura ambiente.
- El recubrimiento puede efectuarse de manera habitual, tal como por ejemplo estampando, principalmente mediante impresión flexográfica o mediante huecograbado (estampación por entalladura). Los grosores de capa habituales (después de secar) son, por ejemplo, de 1 a 30 g/m², de preferencia 1 a 10 g/m² o 2 a 7 g/m². La dispersión polimérica se aplica preferiblemente en una cantidad de 2 a 5 g/m², respecto del contenido de sólidos de la dispersión polimérica, sobre cada uno de los segmentos de material que va a sellarse.
- 20 Principalmente es adecuada la composición de acuerdo con la invención para la preparación de embalajes. Los embalajes tomados en consideración en este caso son de materiales cualesquiera, por ejemplo de papel o preferiblemente de plástico. Pueden mencionarse, por ejemplo, embalajes de películas poliméricas, dado el caso también películas poliméricas metalizadas, por ejemplo de polietileno, polipropileno, PVC, poliésteres, poliacetato.
- 25 Sustratos de embalaje preferidos se seleccionan de películas de soporte polimérico hechas de polietileno y polipropileno orientado.
- Para la preparación de embalajes principalmente es adecuado un soporte recubierto por ambos lados, en cuyo caso el soporte por un lado (en lo sucesivo denominados lado anterior) presenta una capa externa de la composición de acuerdo con la invención y por el otro lado (en lo sucesivo denominado lado posterior) presenta un recubrimiento de liberación externo. El soporte puede estar compuesto, por ejemplo, de una de las películas poliméricas antes mencionadas, o de películas poliméricas metalizadas; pueden llamarse principalmente películas de polipropileno orientado, polietileno, de preferencia polietileno de alta densidad o tereftalato de polietileno. Las películas poliméricas también pueden someterse a tratamiento corona. La composición de acuerdo con la invención puede recubrirse directamente sobre el lado anterior del soporte, entre el soporte y la composición de acuerdo con la invención también se encuentran, no obstante, otras capas, por ejemplo capaz de imprimación o capas de tintas de impresión, de color o en blanco y negro; pero las capas de tintas de impresión se encuentran preferiblemente en el lado posterior del soporte. Es esencial que la capa de la composición de acuerdo con la invención se encuentre en la parte exterior.
- 30 El recubrimiento de liberación puede ser de un material cualquiera, puede tratarse de una película polimérica, por ejemplo una película de polipropileno orientado que se lamina o se co-extrude, o de un barniz líquido, por ejemplo un barniz de poliamida que se aplica y forma una película; es esencial que la capa de adhesivo aplicada sobre el lado anterior del soporte (en el presente caso, la composición de acuerdo con la invención) no se adhiera al recubrimiento de liberación (resistencia al bloqueo). El soporte por lo general se enrolla y más tarde se utiliza a partir del rollo. Al enrollar, el lado anterior y el lado posterior del soporte entran en contacto directo. Una adhesión del lado anterior sobre el lado posterior haría inutilizable el soporte. Entre la capa de liberación y el soporte pueden encontrarse otras capas; a su vez se toman en consideración capas de un imprimado que mejoran la adherencia capas de tintas de impresión. El recubrimiento externo de liberación tiene también la función de proteger las capas inferiores, principalmente la capa de tintas de impresión, frente a efectos externos.
- 40 La película de soporte polimérico se compone preferiblemente de polietileno o polipropileno orientado, por un lado está recubierta de acuerdo con la invención con la composición en forma de una dispersión polimérica acuosa y por el otro lado está recubierta con un recubrimiento de liberación, preferiblemente a base de poliamidas.
- 50

Soportes preferidos tienen la siguiente estructura, y la secuencia de las capas corresponde a la disposición espacial:
capa adhesiva (dispersión polimérica que va a usarse de acuerdo con la invención)

soporte

capa de imprimación, dado el caso

5 capa de tintas de impresión, dado el caso

recubrimiento de liberación.

10 El soporte recubierto por ambos lados se usa principalmente para la fabricación de embalajes; para esto preferiblemente se pega consigo mismo mediante sellado en frío, en cuyo caso los lados anteriores, exteriores, recubiertos con la composición de acuerdo con la invención se ponen en contacto. En este caso es esencial que ambos soportes que van a pegarse estén recubiertos con la composición de acuerdo de la invención en los sitios que van a pegarse que forman la costura de sellado posterior. El embalaje se cierra conjuntamente mediante sellado en frío de la capa de adhesivo, tan pronto se llene con el producto que va empacarse. Los embalajes son adecuados principalmente para alimentos.

15 Al fabricar el embalaje, la composición (dispersión polimérica) usada para el sellado en frío se aplica preferiblemente en una cantidad de 2 a 5 g/m² (respecto del sólido) sobre cada uno de los segmentos de cierre.

Las fuerzas de cierre del embalaje de acuerdo con la invención son preferiblemente tales que la fuerza inicial de abertura sea de al menos 2 N/15 mm, preferiblemente de 2 a 7 N/15 mm, medida de acuerdo con el método descrito en los ejemplos.

20 También es objeto de la invención una película polimérica recubierta, y una película de soporte polimérico al menos parcialmente, es decir al menos en las zonas que forman la costura de sellado posterior está recubierta con una composición de acuerdo con la invención. La película polimérica de acuerdo con la invención presenta preferiblemente un primero y un segundo lado, en cuyo caso el primer lado como capa externa está recubierto al menos parcialmente con una composición de acuerdo con la invención y el segundo lado como capa externa presenta un recubrimiento de liberación. En una forma de realización la película de soporte polimérico de las películas poliméricas recubiertas de acuerdo con la invención se compone de polietileno o de polipropileno orientado y el recubrimiento de liberación se forma a base de poliamida.

25 También son objeto de la invención los embalajes fabricados de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención descrito en la presente.

30 También es objeto de la invención el uso de los sustratos recubiertos de acuerdo con la invención, principalmente de películas poliméricas recubiertas de acuerdo con la invención para la fabricación y para sellar en frío embalajes, principalmente embalajes de película para alimentos.

Ejemplos

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

35 Fueron usadas las siguientes materias primas:

Oppalylte® 33MW247: película recomendada para aplicaciones de sellado en frío, compuesta de polipropileno orientado biaxialmente de la compañía Exxon Mobil Corp.

Treofan® SHD40: película recomendada para aplicaciones de sellado en frío, compuesta de polipropileno orientado de la compañía Treofan GmbH & Co. KG

40 Gecko® Coldseal Release Lack 70 GL 282547: barniz de liberación, de poliamida, a base de disolvente, de la empresa Huber Group

nBA acrilato de n-butilo

AS ácido acrílico

EA acrilato de etilo

45 UMA metacrilato de etilo-ureido

MMA metacrilato de metilo

VAc acetato de vinilo

EHTG tioglicolato de 2-etilhexilo

Ensayo de sellado en frío

5 Recubrimiento con barniz de liberación compuesto de poliamida

Con un aplicador de alambre de 0,07mm se aplicó Gecko® Coldseal Release Lack 70 GL 282547 al lado pre tratado de la película de OPP SHD40 se dejó secar durante 10 segundos con aire caliente. La cantidad de aplicación del barniz de liberación fue de aproximadamente 1,0 g/m².

Recubrimiento de la película de OPP

10 Con el aplicador de barra se aplicó el adhesivo (dispersión polimérica) sobre el lado pre tratado de la película de OPP Oppalyte® 33MW247 y se dejó secar durante 1 minuto a 70 °C. La película recubierta se cubrió con una película de OPP recubierta con un barniz de liberación.

Resistencia de la costura de sellado (RCS)

15 De la película recubierta se cortaron tiras de 15 mm de ancho y se sellaron respectivamente dos tiras una contra otra en el aparato de sellado (adhesivo contra adhesivo) durante 0,5 segundos con 200 N (1,4 bares). 30 segundos después del sellado, con una velocidad de separación de 50 mm/min, se determinan las resistencias de pelado en N/15mm.

Resistencia de la costura de sellado (RCS) después de almacenamiento bajo presión

20 La película recubierta se coloca contra el lado de una película de OPP SHD40, que está recubierto con barniz de liberación y un área de 10 cm por 10 cm es cargada durante un día entero con 10 toneladas. Después, de la película recubierta se recortan tiras de 15 mm de ancho y se sellan respectivamente dos tiras una contra otra (adhesivo contra adhesivo) durante 0,5 segundos con 200 N (1,4 bares). 30 segundos después del sellado se determinan las resistencias de pelado en N/15 mm con una velocidad de desprendimiento de 50 mm/min.

Ensayo de bloqueo

25 La película recubierta se coloca contra el lado recubierto con barniz de liberación de una película de OPP SHD40 y una sección circular con un diámetro de 10 cm se carga durante todo un día con 10 toneladas. Después se determinan las resistencias al pelado de tiras de 25 mm en N/25mm con una velocidad de desprendimiento de 800 mm/min.

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

30 Tabla 1: Composición de las dispersiones poliméricas acuosas

Ejemplo	Coloide protector	Polímero	Contenido de sólidos [%]	Tg [°C] ¹⁾
E1	65 nBA / 35 AS	95 EA, 0,25 UMA, 0,75 MMA, 4 VAc, 0,3 EHTG	56,6	-10
E2	65 nBA / 35 AS	95 EA, 0,25 UMA, 0,75 MMA, 4 VAc, 0,3 EHTG	56,6	-10
E3	65 nBA / 35 AS	94 EA, 0,25 UMA, 0,75 MMA, 5 VAc, 0,3 EHTG	58	-10
E4	65 nBA / 35 AS	95 EA, 0,25 UMA, 0,75 MMA, 4 VAc, 0,3 EHTG	58,5	-10
E5	65 nBA / 35 AS	99 EA, 0,125 UMA, 0,375 MMA, 0,5 VAc, 0,3 EHTG	56,7	-12
E6	65 nBA / 35 AS	99 EA, 0,25 UMA, 0,75 MMA, 0,3 EHTG	56,8	-12
V1	65 nBA / 35 AS	100 EA, 0,3 EHTG	56,5	-13
V2	65 nBA / 35 AS	95 EA, 1 MMA, 4 VAc, 0,3 EHTG	58	-10
V3	65 nBA / 35 AS	96 EA, 4 VAc, 0,3 EHTG	54,9	-11
V4	65 nBA / 35 AS	94 EA, 6 VAc, 0,3 EHTG	56,4	-10
V5	65 nBA / 35 AS	94 EA, 1 MMA, 5 VAc, 0,3 EHTG	55,6	-10
V6	65 nBA / 35 AS	95 EA, 1 UMA, 3 MMA, 1 VAc, 0,3 EHTG	56,7	-9

¹⁾ temperatura de transición vítrea del polímero calculada de acuerdo con la ecuación de Fox

Tabla 2: Resultados de los ensayos de sellado en frío

ES 2 636 963 T3

Ejemplo	Resistencia de costura de sellado [N/15 mm]	Resistencia de costura de sellado, después de almacenamiento bajo presión [N/15 mm]
E1	6,5	5,7
E2	6,7	5,8
E3	6,6	4,9
E4	7,0	6,3
E5	6,6	4,6
E6	6,4	2,8
V1	4,3	2,4
V2	4,4	3,2
V3	4,5	3,4
V4	4,9	4,0
V5	4,5	4,1
V6	1,8	2,0

Las composiciones de acuerdo con la invención E1 a E6 se distinguen frente a las composiciones comparativas V1 a V6 por una mayor resistencia de costura de sellado de más de 5 N/15 mm.

- 5 Todos los ejemplos y ejemplos comparativos presentan en el ensayo de bloqueo una resistencia al pelado, frente a un recubrimiento de separación de poliamida, de < 0,1 N/25 mm.

REIVINDICACIONES

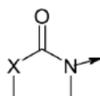
1. Uso de una dispersión polimérica para sellar en frío, en el cual la dispersión polimérica contiene al menos un polímero dispersado en agua que puede prepararse mediante polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales libres en presencia de al menos un coloide protector polimérico y el polímero presenta una temperatura de transición vítrea calculada en el intervalo de -20 a $+10$ °C y el polímero está formado por del 0,05 a menos del 1 % en peso, de preferencia por del 0,07 al 0,8 % en peso de al menos un monómero M seleccionado del grupo compuesto por monómeros de (met)acrilato con un sustituyente de la fórmula



en la cual X representa CH_2 , O, NH o NR y R representa un grupo alquilo de C_1 a C_4 .

- 10 2. Uso de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado porque el polímero está compuesto en al menos el 60 % en peso por monómeros principales que se seleccionan del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C_1 a C_{20} , ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles y mezclas de estos monómeros.
- 15 3. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero está compuesto en al menos el 60 % en peso por al menos un (met)acrilato de alquilo de C_1 a C_{20} , su mezcla o su mezcla con estireno y/o acetato de vinilo.
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero está compuesto por
- 20 (a) del 90 al 99 % en peso de al menos un primer monómero que se seleccionan de acrilato de n-butilo y acrilato de etilo,
- (b) del 0,1 al 9,9 % en peso de al menos un segundo monómero que se selecciona de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo y estireno,
- (c) del 0,05 al 0,95 % en peso de (met)acrilato de ureido.
- 25 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero está desprovisto de grupos ácidos.
6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el monómero M es metacrilato de etilo-ureido.
- 30 7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores para sellar en frío un embalaje, y el embalaje sellado en frío presenta una fuerza inicial de apertura de al menos 2 N/15 mm.
8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el coloide protector
- (i) se emplea en una cantidad de 7 a 30 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse,
- 35 (ii) está compuesto en al menos el 40 % en peso por monómeros principales que se seleccionan del grupo compuesto por (met)acrilatos de alquilo de C_1 a C_{20} , ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles y mezclas de estos monómeros,
- 40 (iii) está compuesto en al menos el 15 % en peso por monómeros ácidos etilénicamente insaturados que se seleccionan preferiblemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y su mezcla, y
- (iv) tiene un peso molecular numérico medio de 1000 a 10000.
9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el coloide protector está compuesto por del 50 al 80 % en peso de (met)acrilatos de alquilo de C_2 a C_{10} y del 20 al 50 % en peso de ácido (met)acrílico.

10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero se prepara usando al menos un regulador de peso molecular, de preferencia en una cantidad de 0,05 a 0,5 partes en peso respecto de 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse.
- 5 11. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero está formado por el 100% de monómeros que se seleccionan de ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, ésteres de vinilo, estireno, (met)acrilato de ureido y su mezcla, y el coloide protector
- (i) se emplea en una mezcla del 7 al 30 % en peso, respecto de la mezcla del polímero,
- (ii) está compuesto por al menos el 40 % en peso de monómeros principales que se seleccionan del grupo compuesto por (met)acrilatos de C₁ a C₂₀, estireno, alfa-metilestireno y su mezcla,
- 10 (iii) está compuesto por al menos el 15 % en peso de monómeros ácidos etilénicamente insaturados, que se seleccionan preferiblemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y su mezcla y
- (iv) presenta un peso molecular numérico medio de 1000 a 10000.
12. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la adherencia de autoadhesión de la capa del adhesivo después del sellado en frío con 1,4 bares a 20 °C es de al menos 2 N/15 mm y la adherencia de la capa de adhesivo no sellada frente a una superficie de poliamida después de carga de una superficie circular que tiene un diámetro de 10 cm con 10 toneladas durante un día a 20 °C es de como máximo 0,1 N/25 mm.
- 15 13. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización en emulsión se efectúa en presencia del coloide protector sin adición de un emulsionante no polimérico.
- 20 14. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización en emulsión se efectúa en un régimen de rampas.
15. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores para sellar en frío embalajes, preferiblemente de empaques de película para alimentos.
- 25 16. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la dispersión polimérica forma un recubrimiento autoadhesivo, resistente al bloqueo a temperatura ambiente después de aplicarse sobre un sustrato y después de secarse.
17. Uso de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado porque el sustrato es una película polimérica.
- 30 18. Procedimiento para la fabricación de un embalaje sellado en frío, en el cual se proporciona una composición en forma de una dispersión polimérica acuosa y se aplica sobre un sustrato de embalaje, se seca y se sella en frío y la dispersión polimérica contiene al menos un polímero dispersado en agua el cual puede prepararse mediante polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales libres en presencia de al menos un coloide protector polimérico y el polímero presenta una temperatura de transición vítrea calculada en el intervalo de -20 a +10 °C y el polímero está formado por del 0,05 al 1 % en peso de al menos un monómero seleccionado del grupo compuesto por monómeros de (met)acrilato con un sustituyente de la fórmula



- 35 en la cual X representa CH₂, O, NH o NR y R representa un grupo alquilo de C₁ a C₄.
19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado porque el sustrato de embalaje se selecciona de películas de soporte polimérico compuestas por polietileno y polipropileno orientado.
- 40 20. Procedimiento de acuerdo con una de las dos reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la película de soporte polimérico se compone de polietileno o de polipropileno orientado, se recubre por un lado con la composición en forma de una dispersión polimérica acuosa y por el otro lado se recubre con un recubrimiento de liberación, preferiblemente a base de poliamida.
21. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones de procedimiento anteriores, caracterizado porque el sellado en frío se efectúa a temperaturas por debajo de 40 °C y aplicando presión.

22. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones de procedimiento anteriores, caracterizado porque la dispersión polimérica se aplica en una cantidad de 2 a 5 g/m², respecto del contenido de sólidos de la dispersión polimérica, sobre cada uno de los segmentos de material que van a sellarse.

5 23. Embalaje fabricado de acuerdo con el procedimiento según una de las reivindicaciones de procedimiento anteriores.