

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 528**

51 Int. Cl.:

**C09J 133/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.04.2016 PCT/EP2016/057724**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2016 WO16169788**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2016 E 16719785 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 3286274**

54 Título: **Adhesivo acuoso de sellado en frío**

30 Prioridad:

**20.04.2015 EP 15164275**

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

**27.07.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NABIFAR, AFSANEH;  
SCHUMACHER, KARL-HEINZ;  
KUNTZ, ANDREA;  
KIENER, CHRISTOPH y  
BEK, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

**ES 2 775 528 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

Adhesivo acuoso de sellado en frío

5 La invención de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9 se refiere a un adhesivo acuoso de sellado en frío en forma de una dispersión polimérica acuosa que comprende una mezcla de un primer polímero específico con baja temperatura de transición vítrea y un segundo polímero específico con alta temperatura de transición vítrea, estando ambos polímeros preparados en presencia de coloides protectores.

10 Los adhesivos de sellado en frío son composiciones adhesivas que, después de la aplicación a y secado sobre un sustrato, no son pegajosas al tacto, pero se unen entre sí cuando se presionan una con la otra a temperatura ambiente con presión. Se diferencian de los adhesivos sensibles a la presión en ausencia de, o solo muy poca, pegajosidad a temperatura ambiente. Se diferencian de las composiciones termosellables en que pueden adherirse entre sí bajo presión sin activación por calor. Las aplicaciones conocidas de composiciones sellables en frío incluyen, por ejemplo, el cierre de empaques tipo bolsa, más particularmente para alimentos u otros productos sensibles al calor en cuyo embalaje no es deseable el uso de calor, como helado o chocolate, por ejemplo, o cuando se requieren velocidades de embalaje rápidas y altas tasas de ciclo. Generalmente, para adhesivos de sellado en frío, se usan dispersiones de polímeros en base de látex de caucho natural. Las desventajas asociadas con el látex de caucho natural incluyen una volatilidad de precios relativamente alta, fluctuaciones naturales en la calidad de la materia prima natural y, en particular, el potencial alergénico que albergan estos productos naturales. Existe el deseo de composiciones sellables en frío que, en la medida de lo posible, estén libres de disolventes orgánicos, es decir, dispersiones acuosas de polímeros que, después del secado, formen un recubrimiento sellable en frío.

20 La industria del embalaje flexible está interesada en alternativas sintéticas a los adhesivos comunes de sellado en frío a base de caucho natural. El documento WO 2011/073221 describe dispersiones acrílicas para aplicaciones de sellado en frío. Dichas dispersiones acrílicas pueden causar problemas de bloqueo cuando se producen bucles de películas recubiertas debido a una pegajosidad residual del recubrimiento. Los sustratos recubiertos deben ser lo más resistentes posible al bloqueo antes del sellado en frío, de modo que puedan enrollarse en rollos y almacenarse antes de su uso, sin adhesión al otro lado opuesto del sustrato portador. La reducción de la pegajosidad de la película residual a menudo se asocia con un deterioro no deseado de la resistencia del sellado en frío.

25 Es un objeto de la invención proporcionar adhesivos de sellado en frío con una resistencia de bloqueo mejorada sin afectar significativamente la resistencia del sellado en frío y que, además, estén lo más lejos posible del potencial alergénico y de los disolventes orgánicos, y que puedan aplicarse de la manera más eficaz posible mediante tecnologías de aplicación convencionales (como la impresión, por ejemplo) a sustratos adecuados, más particularmente a sustratos de película.

30 El objeto se logra de acuerdo con la invención por medio de un adhesivo acuoso de sellado en frío en forma de una dispersión acuosa de polímero que comprende una mezcla de al menos un primer polímero y al menos un segundo polímero en el que el primer polímero es un polímero en emulsión compuesto, en gran parte, de al menos 60 % en peso de monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, siendo el primer polímero preparable por polimerización en emulsión de monómeros libres polimerizables por radicales en presencia de al menos un coloide protector y el primer polímero que tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 0 ° C;

35 en el que el segundo polímero es un polímero en emulsión compuesto, en gran parte, de al menos 60 % en peso de monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en vinil aromáticos que tienen hasta 20 átomos de C, siendo preparable el segundo polímero por polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales libres en presencia de al menos un coloide protector y el segundo polímero que tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 50 ° C o más.

40 Sellado en frío significa que, cuando dos superficies recubiertas con una composición de la invención y secas se ponen en contacto con un esfuerzo de presión a temperaturas inferiores a 40 ° C, más particularmente inferior a 30 ° C o inferior a 25 ° C, especialmente a temperatura ambiente (20 ° C), se unen entre sí. La adhesión (autoadhesión) después del sellado a 20 ° C y 1,4 bar es preferentemente de al menos 2 N/15 mm, o más de 2 N/15 mm, medida de acuerdo con el procedimiento descrito en los ejemplos para determinar la resistencia de la costura sellada. En la aplicación práctica, el sellado en frío tiene lugar ventajosamente a temperatura ambiente, en otras palabras, en general a temperaturas de 10 a 30 ° C, más particularmente de 15 a 25 ° C, y bajo presiones de unos pocos milibares hasta varios bares por encima de la presión atmosférica (1 bar), por ejemplo, a 0,01 a 5 bar, más particularmente de 0,1 a 3 bar por encima de la presión atmosférica. El tiempo de sellado, es decir, el tiempo durante el cual se mantiene la presión, asciende, por ejemplo, de 0,1 a 20 segundos, más particularmente de 0,1 a 3 segundos, siendo habitualmente en particular de aproximadamente 0,5 segundos.

45 Los adhesivos de sellado en frío de la invención, después de la aplicación a un sustrato y después del secado, forman un recubrimiento que es preferentemente autoadhesivo y resistente al bloqueo. Autoadhesivo significa que dos superficies recubiertas pueden sellarse en frío entre sí. La autoadhesión de la capa de adhesivo después del sellado en frío a 20 ° C y 1,4 bar es preferentemente de al menos 2 N/15 mm, o más de 2 N/15 mm. Resistente al bloqueo

significa que no se siente pegajosidad cuando se evalúa la pegajosidad de la superficie de la película de una película seca formada a partir del adhesivo de sellado en frío presionando un dedo limpio y seco sobre ella y retirándolo de la superficie.

5 Las dispersiones de polímeros de la invención son dispersiones de polímeros en un medio acuoso. El medio en cuestión puede ser, por ejemplo, agua completamente desmineralizada, o también mezclas de agua y un disolvente miscible en agua, como metanol, etanol o tetrahidrofurano. Se prefiere no utilizar disolventes orgánicos. El contenido de sólidos de las dispersiones es preferentemente del 15 % al 75 %, más preferentemente del 40 % al 60 %, más particularmente mayor del 50 % en peso. El contenido de sólidos puede tener lugar, por ejemplo, ajustando apropiadamente las cantidades de monómero y/o la cantidad de agua utilizada en la polimerización en emulsión. El tamaño promedio de partícula de las partículas poliméricas dispersas en la dispersión acuosa es preferentemente inferior a 400 nm, más particularmente inferior a 300 nm. Con particular preferencia, el tamaño promedio de partícula está entre 140 y 250 nm. Por tamaño de partícula promedio aquí se entiende el valor  $d_{50}$  de la distribución del tamaño de partícula, es decir, el 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tiene un diámetro de partícula menor que la figura  $d_{50}$ . La distribución del tamaño de partícula se puede determinar de forma conocida utilizando la ultracentrífuga analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), pp.1025-1039). El pH de la dispersión polimérica se ajusta preferentemente a un pH de más de 4, más particularmente a un pH de entre 5 y 9.

Para el uso de la invención, la composición puede estar compuesta únicamente por los polímeros dispersados en agua y los coloides protectores. Alternativamente, también puede comprender aditivos adicionales, por ejemplo, agentes de relleno, agentes antibloqueantes, pigmentos, agentes de control de flujo o espesantes.

20 Las dispersiones de polímeros de la invención son preferentemente de bajo contenido de emulsionante, lo que significa que comprenden emulsionantes (sustancias no poliméricas, anfífilas, con actividad de superficie, añadidas a la mezcla de polimerización) en una cantidad preferentemente inferior al 3 % o inferior al 1 % en peso. Se da preferencia particular a los sistemas libres de emulsionantes. En una realización de la invención, por lo tanto, la polimerización en emulsión del primer polímero y la polimerización en emulsión del segundo polímero se realiza sin emulsionante o con un máximo de 0,5 partes en peso de emulsionante por 100 partes en peso de monómeros totales, especialmente sin emulsionante aniónico y/o no iónico o con un máximo de 0,5 partes en peso de emulsionante no iónico y/o aniónico por 100 partes en peso de monómeros totales.

En el texto dado a continuación, el término "(met)acril..." y designaciones similares se usan como una notación abreviada para "acril... o metacril...".

30 El término (met)acrilatos de alquilo  $C_x$  significa (met)acrilatos de alquilo con  $x$  átomos de C en la cadena de alquilo.

Los coloides protectores son compuestos poliméricos que, en la solvatación, enlazan grandes cantidades de agua y son capaces de estabilizar dispersiones de polímeros insolubles en agua. A diferencia de los emulsionantes, generalmente no reducen la tensión interfases entre las partículas de polímero y agua. El peso molecular promedio en número de los coloides protectores es preferentemente superior a 1.000 g/mol, más particularmente superior a 2.000 g/mol, y preferentemente hasta 50.000 g/mol o hasta 10.000 g/mol; por ejemplo, de 1.000 a 50.000 g/mol, de 1.000 a 10.000 g/mol o de 2.000 a 10.000 g/mol.

40 Los coloides protectores se usan preferentemente en una cantidad de 0,5 a 60 partes en peso o de 1 a 30 partes en peso, más preferentemente de 7 a 30 partes en peso (más particularmente cuando el contenido total de sólidos de la composición de la invención es superior al 50 % en peso), en base a 100 partes en peso de los monómeros a polimerizar. Se ofrece una descripción completa de los coloides protectores en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe [compuestos macromoleculares], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Los coloides protectores contemplados incluyen, por ejemplo, polímeros anfífilos, es decir, polímeros que tienen grupos hidrófobos y grupos hidrófilos. Estos pueden ser polímeros naturales, como el almidón, o polímeros sintéticos.

45 El coloide protector se forma preferentemente de al menos 40 % en peso de monómeros principales no iónicos, definidos con más detalle a continuación, y también de un segundo tipo de monómero, seleccionado de monómeros de ácido etilénicamente insaturados. El coloide protector puede, además, formarse opcionalmente a partir de monómeros adicionales, preferentemente no iónicos. El coloide protector está compuesto preferentemente, en gran parte, de al menos 40 %, más particularmente de 40 % a 80 % o de 50 % a 80 % en peso de monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de C, vinilaromáticos que tienen hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que comprenden de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces y mezclas de estos monómeros.

55 Los monómeros principales para el coloide protector son, por ejemplo, alquil ésteres de ácido (met)acrílico con un radical alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. También son adecuadas en particular las mezclas de los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico. Los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres de vinilo de ácido versático y acetato de vinilo. Los compuestos vinilaromáticos

adecuados incluyen viniltolueno, alfa y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, y preferentemente estireno, alfa-metilestireno y mezclas de los mismos. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos por cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Los éteres de vinilo incluyen, por ejemplo, vinil metil éter o vinil isobutil éter. Se prefieren los éteres de vinilo de alcoholes que comprenden de 1 a 4 átomos de C. Los hidrocarburos que tienen de 4 a 8 átomos de C y dos dobles enlaces olefinicos incluyen butadieno, isopreno y cloropreno. Los monómeros principales preferidos para el coloide protector son los acrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> y los metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, más particularmente los acrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y los metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, y los vinilaromáticos, especialmente estireno y alfa-metilestireno, y sus mezclas. Se da preferencia muy particular al 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 y mezclas de estos monómeros.

El coloide protector se compone adicionalmente preferentemente, en gran parte, de al menos 15 %, más particularmente de 15 % a 60 % o de 20 % a 50 %, en peso de monómeros de ácido etilénicamente insaturados (también denominados monómeros iónicos, en particular monómeros aniónicos). Los monómeros de ácido etilénicamente insaturado son, por ejemplo, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y ácidos fosfónicos etilénicamente insaturados como el ácido vinilfosfónico. Los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados utilizados son preferentemente ácidos alfa, beta-monoetilénicamente insaturados monocarboxílicos y dicarboxílicos que tienen de 3 a 6 átomos de carbono en la molécula. Ejemplos de estos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido vinilacético y ácido viniláctico. Los ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados adecuados incluyen, por ejemplo, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo. Se da preferencia al ácido acrílico y ácido metacrílico y una mezcla de estos, con preferencia particular al ácido acrílico. Los monómeros ácidos pueden usarse en forma de ácidos libres y también en forma parcial o totalmente neutralizada con bases adecuadas, para la polimerización. Se prefiere usar solución acuosa de hidróxido de sodio o potasio o amoniaco como agente neutralizante.

Preferentemente el coloide protector

- (i) se usa en una cantidad de 7 a 30 partes en peso, en base a 100 partes en peso de la suma de los monómeros del primer o segundo polímero (respectivamente) a polimerizar,
- (ii) está compuesto, en gran parte, de al menos 40 % en peso, en base a la suma de los monómeros para el coloide protector, de monómeros principales no iónicos seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de C, vinilaromáticos que tienen hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que comprenden de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces, y mezclas de estos monómeros,
- (iii) está compuesto, en gran parte, de al menos 15 % en peso de monómeros de ácido etilénicamente insaturado seleccionados preferentemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y una mezcla de estos, y
- (iv) tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 10.000.

Preferentemente, la constitución del coloide protector usado en la polimerización del primer polímero es diferente de la constitución del coloide protector usado en la polimerización del segundo polímero.

El coloide protector usado en la polimerización del primer polímero se compone preferentemente, en gran parte, de al menos 40 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros principales no iónicos seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub> y mezclas de estos monómeros, y está compuesto, en gran parte, de al menos 20 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros de ácido etilénicamente insaturado seleccionados preferentemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y una mezcla de los mismos.

El coloide protector usado en la polimerización del segundo polímero se compone preferentemente, en gran parte, de al menos 40 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros principales no iónicos seleccionados del grupo que consiste en vinilaromáticos que tienen hasta 20 átomos de C o mezclas de los mismos, preferentemente estireno o alfa-metilestireno o mezclas de los mismos, y 1 a 20 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros no iónicos seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, y al menos 20 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros de ácido etilénicamente insaturado seleccionados preferentemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y una mezcla de los mismos.

El adhesivo de sellado en frío comprende una mezcla de al menos un primer polímero y de al menos un segundo polímero. El primer polímero es un polímero blando que tiene una temperatura de transición vítrea baja de menos de 0 °C, preferentemente de -30 °C a menos de 0 °C o de -30 °C a -5 °C.

El segundo polímero es un polímero duro que tiene una temperatura de transición vítrea alta de más de 50 °C, preferentemente de +50 °C a +150 °C o de +90 °C a +150 °C. Las temperaturas de transición vítrea se determinan por calorimetría diferencial de barrido (ASTM D 3418-08, temperatura del punto medio, tasa de calentamiento 20 °C/min).

5 La proporción en peso del al menos un primer polímero al al menos un segundo polímero es preferentemente de 100:5 a 100:30 o de 100:10 a 100:25.

10 El primer polímero está compuesto preferentemente, en gran parte, de al menos 60 % en peso, más preferentemente, en gran parte, de al menos 80 % en peso, por ejemplo, de 80 % a 100 % en peso, o de 90 % a 99 % en peso, de uno o más de los monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, preferentemente (met)acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> o (met)acrilatos de alquilo de C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub>. Los ejemplos incluyen metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-propilheptilo y acrilato de 2-etilhexilo. También son adecuadas en particular las mezclas de los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico. El monómero principal del primer polímero es preferentemente un monómero blando, en el que los monómeros blandos son monómeros que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C cuando se polimerizan como homopolímeros, preferentemente acrilatos de alquilo con 2 a 6 átomos de carbono en el grupo alquilo.

15 El primer polímero se compone preferentemente de al menos un monómero secundario seleccionado del grupo que consiste en monómeros ácidos, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de C, vinilaromáticos que tienen hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que comprenden de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces, y monómeros con al menos un grupo hidroxilo, y mezclas de estos monómeros. Los monómeros ácidos pueden ser los mencionados anteriormente para los coloides protectores, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico o sus mezclas. Los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres de vinilo de ácido versático y acetato de vinilo. Los compuestos vinilaromáticos adecuados incluyen viniltolueno, alfa y para-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 por cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Los éteres de vinilo incluyen, por ejemplo, vinil metil éter o vinil isobutil éter. Se prefieren los éteres de vinilo de alcoholes que comprenden de 1 a 4 átomos de C. Los hidrocarburos que tienen de 4 a 8 átomos de C y dos dobles enlaces olefínicos incluyen butadieno, isopreno y cloropreno. Otros monómeros secundarios son, por ejemplo, monómeros que comprenden grupos hidroxilo, más particularmente (met)acrilatos de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, y también (met)acrilamida. Otros monómeros secundarios que pueden mencionarse incluyen mono(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y (met)acrilatos de amino como el (met)acrilato de 2-aminoetil. Otros monómeros secundarios que pueden mencionarse también incluyen monómeros entrecruzados.

20 25 30 35 Preferentemente, el primer polímero está compuesto, en gran parte, de 90 % a 99 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub>, en particular al menos un acrilato de alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub>, y en gran parte, de 1 a 10 % en peso de al menos un monómero ácido tal como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de estos.

40 El segundo polímero se compone preferentemente, en gran parte, de al menos 60 % en peso, más preferentemente, en gran parte, de al menos 80 % en peso, por ejemplo, de 80 % a 100 % en peso, o de 80 % a 99 % en peso, de monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en vinilaromáticos que tienen hasta 20 átomos de C. Los compuestos vinilaromáticos adecuados incluyen viniltolueno, estireno, alfa-metilestireno, para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno. Se prefieren alfa-metilestireno, estireno y sus mezclas.

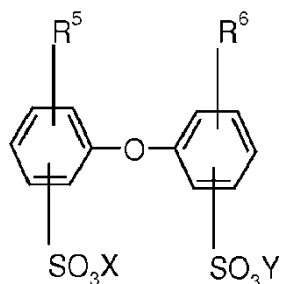
45 50 55 60 El segundo polímero se compone preferentemente de al menos un monómero secundario seleccionado del grupo que consiste en monómeros ácidos, (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que comprenden de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles, y monómeros con al menos un grupo hidroxilo, y mezclas de estos monómeros. Los monómeros ácidos pueden ser los mencionados anteriormente para los coloides protectores, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico o sus mezclas. Los ejemplos incluyen ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, tal como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. También son adecuadas en particular las mezclas de los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico. Los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres de vinilo de ácido versático y acetato de vinilo. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos por cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Los éteres de vinilo incluyen, por ejemplo, vinil metil éter o vinil isobutil éter. Se prefieren los éteres de vinilo de alcoholes que comprenden de 1 a 4 átomos de C. Los hidrocarburos que tienen de 4 a 8 átomos de C y dos dobles enlaces olefínicos incluyen butadieno, isopreno y cloropreno. Otros monómeros secundarios son, por ejemplo, monómeros que comprenden grupos hidroxilo, más particularmente (met)acrilatos de hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, y también (met)acrilamida. Otros monómeros secundarios que pueden mencionarse incluyen mono(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y

(met)acrilatos de amino como el (met)acrilato 2-aminoetil. Otros monómeros secundarios que pueden mencionarse también incluyen monómeros entrecruzados.

Preferentemente, el segundo polímero está compuesto, en gran parte, de 80 % a 99 % en peso de estireno, alfa-metilestireno o mezclas de estos y en gran parte, de 1 a 20 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de estos y en gran parte, de 0 a 15 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>.

Los polímeros se pueden preparar por polimerización en emulsión, siendo el producto un polímero en emulsión. La polimerización en emulsión se lleva a cabo generalmente usando emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o estabilizadores como compuestos con actividad de superficie, para apoyar la dispersión de los monómeros en el medio acuoso. De acuerdo con la invención, es posible emplear uno o más de los coloides protectores mencionados anteriormente como único dispersante, es decir, sin la adición de emulsionantes. Sin embargo, si se desea, también se pueden usar pequeñas cantidades de emulsionantes. La polimerización en emulsión tiene lugar preferentemente en presencia de al menos un coloide protector sin la adición de un emulsionante no polimérico. En particular, la polimerización en emulsión del primer polímero y la polimerización en emulsión del segundo polímero se realiza sin emulsionante o con un máximo de 0,5 partes en peso de emulsionante por 100 partes en peso de monómeros totales, especialmente sin emulsionante aniónico y/o no iónicos o con como máximo 0,5 partes en peso de emulsionante no iónico y/o aniónico por 100 partes en peso de monómeros totales del primer polímero o del segundo polímero, respectivamente.

Si se usan emulsionantes como sustancias tensioactivas adicionales, preferentemente son emulsionantes aniónicos o no iónicos. Los emulsionantes adecuados se ejemplifican por alcoholes grasos etoxilados de C<sub>8</sub> a C<sub>36</sub> o C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub> que tienen un grado de etoxilación de 3 a 50 o de 4 a 30, alquilfenoles mono-, di- y tri-C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> o C<sub>4</sub> a C<sub>9</sub> etoxilados que tienen un grado de etoxilación de 3 a 50, sales de metales alcalinos de dialquil ésteres de ácido sulfosuccínico, sales de metales alcalinos y sales de amonio de sulfatos de alquilo C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>, sales de metales alcalinos y sales de amonio de ácidos alquilsulfónicos C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub> y sales de metales alcalinos y sales de amonio de ácidos alquilarilsulfónicos C<sub>9</sub> a C<sub>18</sub>. Los emulsionantes catiónicos son, por ejemplo, compuestos que tienen al menos un grupo amino o grupo amonio y al menos un grupo alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>. Otros emulsionantes adecuados son compuestos de fórmula general



en la que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son hidrógeno o alquilo C<sub>4</sub> a C<sub>14</sub> pero no son simultáneamente hidrógeno, y X e Y pueden ser iones de metales alcalinos y/o iones de amonio. Preferentemente, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> son radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 6 a 18 átomos de C o hidrógeno, y más particularmente que tienen 6, 12 y 16 átomos de C, con R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> no siendo ambos simultáneamente hidrógeno. X e Y son preferentemente iones sodio, potasio o amonio, prefiriéndose particularmente el sodio. Los compuestos II particularmente ventajosos son aquellos en los que X e Y son sodio, R<sup>5</sup> es un radical alquilo ramificado que tiene 12 átomos de C y R<sup>6</sup> es hidrógeno o R<sup>5</sup>. A menudo se utilizan mezclas técnicas que comprenden una fracción de 50 % a 90 % en peso del producto monoalquilado, un ejemplo es Dowfax®2A1 (marca comercial de Dow Chemical Company). También se encuentran emulsionantes adecuados en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208. Ejemplos de nombres comerciales de emulsionantes incluyen Dowfax®2A1, Emulan® NP 50, Dextrol®OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emu-Ian® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten® E 3065, Disponil® FES 77, Lutensol® AT 18, Steinapol® VSL y Emulphor® NPS 25. También son adecuados los emulsionantes copolimerizables que comprenden un enlace doble etilénicamente insaturado, polimerizable por radicales libres, siendo ejemplos los emulsionantes aniónicos reactivos como Adeka® Resoap SR-10.

La polimerización en emulsión tiene lugar en general de 30 a 130 °C, preferentemente de 50 a 90 °C. El medio de polimerización puede estar compuesto solo de agua o también de mezclas de agua y líquidos miscibles en agua, tales como metanol. Se prefiere usar solo agua. La polimerización en emulsión se puede llevar a cabo como una operación por lotes o en forma de un proceso de alimentación, que incluye procedimientos por etapas o gradientes. Se da preferencia al proceso de alimentación, en el que una porción del lote de polimerización se convierte en la carga inicial, se calienta a la temperatura de polimerización y se polimeriza parcialmente, y luego el resto del lote de polimerización, generalmente por medio de dos o más espacios de alimentación separados espacialmente, de las cuales uno o más comprenden los monómeros en forma pura o en forma emulsionada, se suministran de manera continua o por etapas.

La polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de al menos un coloide protector. Esto significa que los coloides protectores se incluyen en la carga inicial o se suministran junto con los monómeros al recipiente de polimerización. Se incluyen preferentemente en la carga de polimerización en emulsión inicial, mientras que cualquier emulsionante adicionalmente empleado también se puede suministrar junto con los monómeros en el curso de la polimerización.

Para la polimerización en emulsión, es posible utilizar los auxiliares habituales y conocidos, tales como iniciadores y reguladores solubles en agua, por ejemplo. Ejemplos de iniciadores solubles en agua para la polimerización en emulsión son sales de amonio y sales de metales alcalinos de ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo, hidroperóxido de tert-butilo. También son adecuados los llamados sistemas iniciadores de reducción-oxidación (redox). Los sistemas iniciadores redox están compuestos por al menos un agente reductor, generalmente inorgánico, y un agente oxidante orgánico o inorgánico. El componente oxidante comprende, por ejemplo, los iniciadores ya especificados anteriormente para la polimerización en emulsión. Los componentes reductores son, por ejemplo, sales de metales alcalinos de ácido sulfuroso, como sulfito de sodio, sulfito de hidrógeno de sodio, sales de metales alcalinos de ácido disulfuroso como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito con aldehídos alifáticos y cetonas, como bisulfito de acetona, o agentes reductores tales como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores redox pueden usarse en compañía de compuestos metálicos solubles cuyo componente metálico puede existir en una pluralidad de estados de valencia. Los sistemas iniciadores redox típicos son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de tert-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de tert-butilo/hidroximetanosulfinato de Na o hidroperóxido de tert-butilo/ácido ascórbico. Los componentes individuales, el componente reductor, por ejemplo, también pueden ser mezclas, un ejemplo es una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico con disulfito de sodio. Los compuestos indicados se usan generalmente en forma de soluciones acuosas, determinándose la concentración más baja por la cantidad de agua que es aceptable en la dispersión, y la concentración más alta por la solubilidad del compuesto respectivo en agua. En términos generales, la concentración es del 0,1 % al 30 %, preferentemente del 0,5 % al 20 %, más preferentemente del 1,0 % al 10 %, en peso, en base a la solución. La cantidad de iniciadores es generalmente del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 5 % en peso, en base a los monómeros a polimerizar. También es posible utilizar dos o más iniciadores diferentes en la polimerización en emulsión. Para la eliminación de los monómeros residuales, también es habitual agregar iniciador después del final de la polimerización en emulsión en curso.

En la polimerización es posible usar reguladores, en cantidades, por ejemplo, de 0 a 0,8 partes en peso, en base a 100 partes en peso de los monómeros a polimerizar, estos reguladores reducen la masa molar. Ejemplos adecuados incluyen compuestos que tienen un grupo tiol tal como mercaptano de tert-butilo, ácido tioglicólico 2-etilhexil éster, mercaptoetanol, mercaptopropil tri-metoxisilano o mercaptano de tert-dodecilo. Además, es posible utilizar reguladores sin un grupo tiol, como el terpinoleno, por ejemplo. En una realización preferida, el polímero en emulsión se prepara usando 0,05 % a 0,5 % en peso, en base a la cantidad de monómero, de al menos un regulador de peso molecular.

En una realización de la invención, la composición es una en la que el primer polímero es un acrilato puro y el segundo polímero es un acrilato de estireno puro, es decir, está compuesto además de monómeros ácidos opcionales exclusivamente de monómeros de (met)acrilato de alquilo o de una combinación de monómeros de (met)acrilato de alquilo y estireno o metilestireno, el grupo alquilo tiene preferentemente de 1 a 8 átomos de C y preferentemente al menos un monómero es acrilato de etilo o acrilato de n-butilo.

Un adhesivo acuoso de sellado en frío preferido es una composición en la que

el primer polímero tiene una temperatura de transición vítrea de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; y está compuesto, en gran parte, de 90 % a 99 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_8$  y en gran parte, de 1 a 10 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos, y el segundo polímero tiene una temperatura de transición vítrea de  $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; y está compuesto, en gran parte, del 80 % al 99 % en peso de estireno, alfa-metilestireno o mezclas de los mismos y en gran parte, del 1 al 20 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos y en gran parte, del 0 a 15 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$ ; y

en el que los coloides protectores tienen un peso molecular promedio en número de 1.000 a 10.000 y cada uno se usa en una cantidad de 7 a 30 partes en peso, en base a 100 partes en peso de los monómeros del primer o segundo polímero a polimerizar,

en el que el coloide protector usado en la polimerización del primer polímero está compuesto, en gran parte, de al menos 40 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de los monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_8$  y mezclas de estos monómeros, y

está compuesto, en gran parte, de al menos 20 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros de ácido etilénicamente insaturado seleccionados preferentemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y una mezcla de estos, y

5 en el que el coloide protector usado en la polimerización del segundo polímero está compuesto, en gran parte, de al menos 40 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de los monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en vinilaromáticos que tienen hasta 20 átomos de C o mezclas de los mismos, preferentemente estireno o alfa-metilestireno o mezclas de los mismos, y 1 a 20 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>,

y al menos 20 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros de ácido etilénicamente insaturado seleccionados preferentemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y una mezcla de estos,

10 en el que la polimerización en emulsión del primer polímero y la polimerización en emulsión del segundo polímero se realiza sin emulsionante, especialmente sin emulsionante aniónico y/o no iónico, o con como máximo 0,5 partes en peso de emulsionante no iónico y/o aniónico por 100 partes en peso de monómeros totales,

15 en el que la proporción en peso del al menos un primer polímero al al menos un segundo polímero es de 100:5 a 100:30.

La invención también proporciona el uso del adhesivo acuoso de sellado en frío como se describe en la presente memoria para producir un paquete sellable en frío. Después de la aplicación a un sustrato y después del secado, la dispersión de polímero forma un recubrimiento que a temperatura ambiente (20 °C) es resistente al bloqueo y es autoadhesivo.

20 El adhesivo de sellado en frío de la invención es adecuado para sellar en frío dos sustratos arbitrarios, en cuyo caso

- los dos sustratos, en los puntos que se deben adherir, que han sido recubiertos o están recubiertos con la composición de la invención, y

- los dos sustratos, si se desea con aplicación de presión, se ponen en contacto, la temperatura en la composición recubierta es inferior a 40 °C (sellado en frío; véase más arriba).

25 Los sustratos contemplados para el enlace incluyen cualquier sustrato deseado, por ejemplo, sustratos de madera, metal, papel o plástico, que pueden unirse entre sí en cualquier combinación deseada, siendo al menos un sustrato preferentemente una película de polímero. Para este fin, los sustratos están recubiertos con la composición de la invención. El recubrimiento puede tener lugar de manera convencional, como por ejemplo mediante impresión, más particularmente mediante impresión flexográfica o mediante impresión en huecograbado (impresión por intaglio). Los espesores de capa habituales (después del secado) son, por ejemplo, de 1 a 30 g/m<sup>2</sup>, preferentemente de 1 a 10 g/m<sup>2</sup> o 1 a 5 g/m<sup>2</sup>. La composición de la invención es adecuada especialmente para producir embalaje. El embalaje contemplado es aquel compuesto de cualquier material deseado, tal como de papel o, preferentemente, de plástico, por ejemplo. Los ejemplos citados pueden incluir embalajes hechos de películas de polímeros, que incluyen, si se desea, películas de polímeros metalizados, por ejemplo, de polietileno, polipropileno, PVC, poliéster y/o poliacetato.

35 Especialmente adecuado para la producción de embalajes es un portador recubierto por ambos lados, teniendo el portador en un lado (denominado a continuación como cara) una capa externa de la composición de la invención, y teniendo en el otro lado (denominado a continuación como reverso) un recubrimiento de liberación exterior. El portador puede estar compuesto, por ejemplo, de una de las películas de polímero mencionadas anteriormente, o películas de polímero metalizado, mencionando en particular películas de polipropileno orientado, polietileno, preferentemente polietileno de alta densidad o tereftalato de polietileno. Las películas de polímero también pueden haber sido pretratadas en corona. La composición de la invención puede recubrirse directamente sobre la cara del portador, aunque entre el portador y la composición de la invención también puede haber otras capas, siendo ejemplos, capas de imprimación, capas de barrera o capas de tinta de impresión monocromática o coloreada, aunque las capas de tinta de impresión se ubican preferentemente en el reverso del portador. Es esencial que la capa de la composición de la invención se ubique en el exterior.

45 El recubrimiento de liberación puede ser de cualquier material deseado, y puede ser una película de polímero, por ejemplo, una película de polipropileno orientado, que está laminada sobre o coextruida, o un barniz líquido, como un barniz de poliamida, por ejemplo, que se aplica y es peliculada; es esencial que la capa de adhesivo aplicada a la cara del portador (en el presente caso, la composición de la invención) no se adhiera al recubrimiento de liberación (resistencia de bloqueo). El portador generalmente se enrolla y luego se procesa desde el rollo. En el transcurso del enrollado, la cara y el reverso del portador entran en contacto directo. La adhesión de la cara al reverso dejaría inutilizable el portador. Entre el recubrimiento de liberación y el portador puede haber más capas; aquellos contemplados incluyen, a su vez, capas de una imprimación que mejora la adhesión e impresión de capas de tinta. Otra función del recubrimiento de liberación exterior es proteger las capas inferiores, más particularmente la capa de tinta de impresión, de exposiciones externas.

Los portadores preferidos tienen la siguiente construcción, la secuencia de las capas corresponde a la disposición espacial:



capa adhesiva (composición de la invención)

portador

capa de imprimación opcional

capa de tinta de impresión opcional

5 recubrimiento de liberación.

10 El portador recubierto en ambos lados se usa más particularmente para producir embalajes, para cuyo propósito se une preferentemente a sí mismo mediante sellado en frío, con las caras recubiertas con la composición exterior de la invención que se pone en contacto en cada caso. Aquí es esencial que ambos portadores que se van a unir estén recubiertos con la composición de la invención en los puntos que se van a unir y que formen la subsiguiente costura sellada. El embalaje se sella mediante sellado en frío de la capa adhesiva tan pronto como se hayan introducido los contenidos embalados. El embalaje es adecuado especialmente para comestibles.

Cuando se produce el paquete, el adhesivo utilizado para el sellado en frío se aplica preferentemente en una cantidad de 2 a 5 g/m<sup>2</sup> (en base a sólidos) a cada sección de cierre.

15 La resistencia de sellado es preferentemente tal que la fuerza de apertura inicial es más de 2 N/15 mm, preferentemente al menos 2,5 N/15 mm o al menos 3 N/15 mm o al menos 4 N/15 mm, por ejemplo, 2,5 a 10 N/15 mm, medidos de acuerdo con el procedimiento descrito en los ejemplos.

20 La invención también proporciona una película de polímero recubierta sellable en frío, donde una película portadora de polímero está recubierta al menos parcialmente, es decir, al menos en las áreas que forman la subsecuente costura sellada, con un adhesivo de la invención. La película de polímero de la invención tiene preferentemente un primer lado y un segundo lado, el primer lado como capa externa está recubierto al menos en parte con una composición de la invención, y el segundo lado tiene como capa externa un recubrimiento de liberación. En una realización, la película portadora de polímero de la película de polímero recubierta de la invención está compuesta de polietileno o polipropileno orientado, y el recubrimiento de liberación se forma sobre la base de poliamida. La película de polímero recubierta sellable en frío tiene una resistencia inicial de sellado en frío de preferentemente más de 2 N/15 mm. La película portadora de polímero está compuesta preferentemente de polietileno o polipropileno orientado.

25 La invención también proporciona el uso de la película de polímero recubierta de la invención para producir embalaje, más particularmente embalaje en película para comestibles.

30 La invención también proporciona un procedimiento para producir un paquete sellado en frío, en el que un adhesivo de la invención como se describe con más detalle anteriormente se aplica en forma de una dispersión polimérica acuosa a un sustrato de embalaje y se seca y se sella en frío.

### Ejemplos

A menos que el contexto indique lo contrario, las cifras en porcentaje siempre denotan el porcentaje en peso. Un dato de contenido se refiere al contenido en solución o dispersión acuosa, a menos que se especifique lo contrario.

Los ingredientes utilizados fueron los siguientes:

35 nBa acrilato de n-butilo

AA ácido acrílico

MAA ácido metacrílico

EA acrilato de etilo

EHA acrilato de 2-etilhexilo

40 MMA metacrilato de metilo

VAc acetato de vinilo

HPA acrilato de hidroxipropilo

EHTG tioglicolato de 2-etilhexilo

oPP película portadora: película de polipropileno orientado

45 Lumiten® I-SC solución de sulfosuccinato de sodio/etoxilato de isotridecanol en agua; estabilizador y agente humectante; emulsionante aniónico

Recubrimiento de la película oPP:

Con el aplicador en barra, el adhesivo se aplica al lado pretratado de la película oPP Oppalyte® 33MW247 y se seca a 70 °C durante 1 minuto. La película recubierta está forrada con una película oPP recubierta con un barniz de liberación a base de poliamida.

5 Resistencia del sello:

Se cortan tiras de 15 mm de ancho de la película recubierta y se sellan entre sí (adhesivo a adhesivo) en el dispositivo de sellado durante 0,5 segundos con 200 N (1,4 bar). 30 segundos después del sellado, las resistencias de despegado en N/15 mm se determinan a una velocidad de despegado de 50 mm/min.

Resistencia de bloqueo:

10 La prueba de resistencia de bloqueo se realiza manualmente. Se forma una película seca a partir del adhesivo de sellado en frío que se va a probar y luego se evalúa la pegajosidad de la superficie de la película presionando un dedo limpio y seco sobre ella y retirándolo de la superficie. Si no se siente pegajosidad, la película es libre de bloqueos.

Bloqueo significativo significa que la pegajosidad se siente claramente.

Bloqueo extenso significa que la superficie bloquea más que en el caso de "bloqueo significativo".

15 Todas las pruebas tienen lugar a temperatura ambiente (23 °C).

**Dispersión polimérica A** (polímero blando):

Preparación de coloide protector para el primer polímero:

20 Se polimerizaron 35 partes en peso de ácido acrílico y 65 partes en peso de acrilato de n-butilo en un proceso semidiscontinuo en isopropanol como disolvente. Se utilizó tert-butilperoxoato como iniciador. Después de terminar la polimerización, el disolvente se separa por destilación y el residuo se dispersa en agua con amoníaco para usarse como coloide protector en polimerización en emulsión. El grado de neutralización es del 60 %. El coloide protector tiene un peso molecular promedio en número de 6.400.

Preparación del primer polímero (polímero blando):

	partes en peso
Agua desionizada	22,9
Coloide protector	21,1
Hidróxido de amonio	0,45
Acrilato de etilo	50,51
EHTG	0,15
Persulfato de sodio al 7 % en agua	2,89
Persulfato de sodio al 2,5 % en agua	2,0

25 El acrilato de etilo se polimerizó usando un proceso semidiscontinuo en presencia del coloide protector que se neutraliza en agua desionizada con hidróxido de amonio hasta un grado de neutralización del 60 %. Se utilizó persulfato de sodio como iniciador. El producto final tiene una temperatura de transición vítrea Tg: -15 °C y composición global calculada (incluyendo coloide protector): 7,2 partes en peso de nBA/3,9 partes en peso de AA/88,9 partes en peso de EA.

30 **Dispersión polimérica B** (polímero blando, comparativo, sin coloide protector):

Preparación del primer polímero (polímero blando):

	partes en peso
Agua desionizada	25,62
Ácido ascórbico	0,03
Persulfato de sodio	3,76
Emulsionante aniónico 1)	2,35
Hidróxido de sodio	0,52
Ácido acrílico	0,32
Estireno	1,31
Metacrilato de metilo	5,21
Acrilato de hidroxipropilo	1,31
Acetato de vinilo	5,21
Acrilato de etilhexilo	52,3
Hidroperóxido de t-butilo	0,66
Bisulfito de acetona	0,83
Lumiten® I-SC	0,57

1) mezcla de 3 emulsionantes aniónicos: Dowfax® 2 A1 (sal de sodio de o-dodecil difeniléter-disulfonato), Disponil® FES 77 (sal de sodio de un sulfato de alquil éter) y Lumiten® I-SC

5 Los monómeros enumerados anteriormente se polimerizaron usando un proceso semidiscontinuo en presencia de persulfato de sodio como iniciador y emulsionante aniónico para la estabilización. La combinación de hidroperóxido de tert-butilo y bisulfito de acetona se usó después de la polimerización para la desodorización. No se usó coloide protector en la polimerización. El producto final tiene una temperatura de transición vítrea Tg: -43 °C y una composición global calculada: 79,5 partes en peso de EHA/8 partes en peso de MMA/8 partes en peso de VAc/2 partes en peso de estireno/2 partes en peso de HPA/0,5 partes en peso de AA.

10 **Dispersión polimérica C** (polímero blando, comparativo, sin coloide protector):

Preparación del primer polímero (polímero blando):

Sintetizado en un proceso de polimerización en emulsión en presencia de 1,7 % en peso de emulsionantes aniónicos (mezcla de Emulgator K 30 (sal de sodio de un sulfonato de parafina) y Emulan OG (etoxilato de alcohol graso no iónico)); sin coloide protector.

15 Temperatura de transición vítrea Tg: -23 °C

Composición global calculada:

55 partes en peso de nBA/43 partes en peso de VAc/2 partes en peso de AA

**Dispersión polimérica D** (polímero duro):

Preparación de coloide protector para el segundo polímero:

- 5 Monómeros, disolvente (2-etilhexanol) e iniciador (peróxido de di-tert-butilo) se mezclaron para formar una mezcla uniforme. La mezcla se cargó continuamente en un reactor de tanque agitado continuo que funciona a temperatura uniforme (220 °C) para formar un producto polimérico. El producto polimérico se retiró continuamente del reactor a una tasa igual a la tasa de alimentación al reactor para mantener un tiempo de residencia promedio de 15 minutos. El producto polimérico del reactor se alimentó entonces continuamente a un evaporador de película por frotación que funcionaba bajo vacío y temperatura donde el monómero sin reaccionar y el disolvente residual se evaporaron del producto polimérico para formar una corriente de destilado y una muestra de polímero depurada. La muestra de polímero depurada se dispersó luego en agua con amoníaco para usarse como coloide protector en la polimerización en emulsión.
- 10 El producto final tiene un peso molecular promedio en número de 8.700 y una composición global calculada: 24 partes en peso de estireno/36 partes en peso de alfa-metilestireno/34 partes en peso de AA/6 partes en peso de EHA.

Preparación del segundo polímero (polímero duro):

	partes en peso
Agua desionizada	51,12
Coloide protector	13,28
Hidróxido de amonio	3,43
Estireno	30
Persulfato de amonio	0,25
Hidroperóxido de t-butilo	0,18
Ácido ascórbico	0,64

- 15 El estireno se polimerizó usando un proceso semidiscontinuo en presencia del coloide protector neutralizado en agua desionizada con hidróxido de amonio. Se utilizó persulfato de amonio como iniciador. Se usó una combinación de hidroperóxido de t-butilo y ácido ascórbico después de la polimerización para la desodorización. El producto final tiene una temperatura de transición vítrea Tg: +110 °C con composición global calculada (incluyendo coloide protector): 73,7 partes en peso de estireno/11 partes en peso de alfa-metilestireno/10,4 partes en peso de AA/1,8 partes en peso de EHA.

20 **Dispersión polimérica E (polímero duro):**

Preparación de coloide protector para el segundo polímero:

- 25 Monómeros, disolvente (2-etilhexanol) e iniciador (peróxido de di-tert-butilo) se mezclaron para formar una mezcla uniforme. La mezcla se cargó continuamente en un reactor de tanque agitado continuo que funciona a temperatura uniforme (217 °C) para formar un producto polimérico. El producto polimérico se retiró continuamente del reactor a una tasa igual a la tasa de alimentación al reactor para mantener un tiempo de residencia promedio de 15 minutos. El producto polimérico del reactor se alimentó entonces continuamente a un evaporador de película por frotación que funcionaba bajo vacío y temperatura donde el monómero sin reaccionar y el disolvente residual se evaporaron del producto polimérico para formar una corriente de destilado y una muestra de polímero depurada. La muestra de polímero depurada se dispersó luego en agua con amoníaco para usarse como coloide protector en la polimerización en emulsión.
- 30 El producto final tiene un peso molecular promedio en número de 9.800 y una composición global calculada: 33 partes en peso de estireno/32 partes en peso de alfa-metilestireno/35 partes en peso de AA.

Preparación del segundo polímero (polímero duro):

	partes en peso
Agua desionizada	48,82

## ES 2 775 528 T3

	partes en peso
Coloide protector	12,24
Hidróxido de amonio	2,80
Estireno	34,16
Persulfato de amonio	0,35
Tensioactivo no iónico	1,75

5 El estireno se polimerizó usando un proceso semidiscontinuo en presencia del coloide protector neutralizado en agua desionizada con hidróxido de amonio y emulsionante no iónico. Se utilizó persulfato de amonio como iniciador. El producto final tiene una temperatura de transición vítrea Tg: +98 °C y la composición global calculada (incluido el coloide protector): 82,5 partes en peso de estireno/8,4 partes en peso de alfa-metilestireno/9,1 partes en peso de AA.

**Dispersión polimérica F** (polímero duro, comparativo sin coloide protector):

Segundo polímero (polímero duro):

10 Poliacrilato, sintetizado en un proceso de polimerización en emulsión en presencia de un 1,5 % de emulsionante aniónico (Disponil® FES 27, sal de sodio de alquil éter sulfato); sin coloide protector Temperatura de transición vítrea Tg: +70 °C

Composición global calculada:

60 partes en peso de MMA/30 partes en peso de nBA/10 partes en peso de MAA.

**Dispersión polimérica G** (polímero duro, comparativo sin coloide protector):

Preparación del segundo polímero (polímero duro):

	partes en peso
Agua desionizada	43,11
Semilla de poliestireno	5,15
Estireno	24,61
Metacrilato de metilo	12,31
Ácido metacrílico	4,11
Persulfato de sodio	3,52

15

(continuación)

	partes en peso
Emulsionante aniónico <sup>1)</sup>	5,45
Hidroperóxido de t-butilo	0,82
Bisulfito de acetona	0,92
<sup>1)</sup> sal de sodio de alquil éter sulfato	

5 Los monómeros enumerados anteriormente se polimerizaron en emulsión usando un proceso semidiscontinuo en presencia de persulfato de sodio como iniciador. Los polímeros se prepararon usando un látex de semillas de poliestireno y en presencia de 2 % de emulsionante aniónico. El producto final tiene una temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub>: +118 °C con composición global calculada: 60 partes en peso de estireno/30 partes en peso de MMA/10 partes en peso de MAA.

#### Ejemplos 1 a 2, ejemplos comparativos 1 a 4

10 Los adhesivos de sellado en frío se hicieron mezclando 100 partes en peso de una dispersión de polímero blando (primer polímero) con 15 partes en peso de una dispersión de polímero duro. Las películas de oPP se recubrieron con los adhesivos de sellado en frío y se probaron para determinar la resistencia del sellado y la resistencia de bloqueo.

Los resultados de las pruebas de sellado en frío se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados de las pruebas de sellado en frío.

Ejemplo	Dispersión de polímero blando 100 partes*	Dispersión de polímero duro 15 partes*	Resistencia de sellado [N/15 mm]	Resistencia de bloqueo
Ejemplo 1	A	D	6	Sin bloqueo
Ejemplo 2	A	E	6	Sin bloqueo
Ejemplo comparativo 1	A	-	6	Bloqueo extensivo
Ejemplo comparativo 2	A	F	6	Bloqueo extensivo
Ejemplo comparativo 3	A	G	6	Bloqueo extensivo
Ejemplo comparativo 4	B	D	2	Bloqueo significativo
Ejemplo comparativo 5	C	D	2	Bloqueo significativo
* Todas las partes son partes en peso en base a dispersión húmeda, que significa, el polímero en emulsión más el agua en la que se dispersa.				

15 El objetivo es una resistencia de sellado de más de 2 N/15 mm, medida 30 segundos después del sellado y sin bloqueo. Los ejemplos 1 y 2 cumplen el objetivo. Los ejemplos comparativos 1 a 4 no cumplen el objetivo.

## REIVINDICACIONES

1. Adhesivo acuoso de sellado en frío en forma de una dispersión acuosa de polímero que comprende una mezcla de al menos un primer polímero y al menos un segundo polímero
- 5 en el que el primer polímero es un polímero en emulsión compuesto, en gran parte, de al menos 60 % en peso de monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, siendo el primer polímero preparable por polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales libres en presencia de al menos un coloide protector y el primer polímero que tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 0 °C;
- 10 en el que el segundo polímero es un polímero en emulsión compuesto, en gran parte, de al menos 60 % en peso de monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en vinilaromáticos que tienen hasta 20 átomos de C, siendo preparable el segundo polímero por polimerización en emulsión de monómeros polimerizables por radicales libres en presencia de al menos un coloide protector y el segundo polímero que tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 50 °C,
- 15 las temperaturas de transición vítrea se determinan mediante calorimetría diferencial de barrido de acuerdo con ASTM D 3418-08 con una tasa de calentamiento de 20 °C/min.
2. Adhesivo acuoso de sellado en frío de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la proporción en peso del al menos un primer polímero al al menos un segundo polímero es de 100:5 a 100:30
3. Adhesivo acuoso de sellado en frío de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer polímero está compuesto de al menos un monómero secundario seleccionado del grupo que consiste en monómeros ácidos, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de C, vinilaromáticos que tienen hasta a 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que comprenden de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles, monómeros con al menos un grupo hidroxilo y mezclas de estos monómeros; y en el que el segundo polímero está compuesto por al menos un monómero secundario seleccionado del grupo que consiste en monómeros ácidos, (met)acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que comprenden de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles, y monómeros con al menos un grupo hidroxilo.
- 20 4. Adhesivo acuoso de sellado en frío de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de transición vítrea del primer polímero es de -30 °C a -5 °C; y la temperatura de transición vítrea del segundo polímero es de +50 °C a +150 °C.
- 30 5. Adhesivo acuoso de sellado en frío de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la polimerización en emulsión del primer polímero y la polimerización en emulsión del segundo polímero se realiza sin emulsionante o con un máximo de 0,5 partes en peso de emulsionante no iónico y/o aniónico por 100 partes en peso de monómeros totales.
- 35 6. Adhesivo acuoso de sellado en frío de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer polímero está compuesto, en gran parte, de 90 % a 99 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub> y en gran parte, de 1 a 10 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos; y en el que el segundo polímero está compuesto, en gran parte, de 80 % a 99 % en peso de estireno, alfa-metilestireno o mezclas de los mismos y en gran parte, de 1 a 20 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos y en gran parte, de 0 a 15 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>.
- 40 7. Adhesivo acuoso de sellado en frío de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los coloides protectores
- 45 (i) cada uno se usa en una cantidad de 7 a 30 partes en peso, en base a 100 partes en peso de los monómeros de los respectivos primer o segundo polímero a polimerizar,
- (ii) está compuesto, en gran parte, de al menos 40 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros principales no iónicos seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de C, vinilaromáticos que tienen hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que comprenden de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces, y mezclas de estos monómeros,
- 50 (iii) está compuesto, en gran parte, de al menos 15 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros de ácido etilénicamente insaturado seleccionados preferentemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y una mezcla de estos, y

(iv) tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 10.000.

- 5 8. Adhesivo acuoso de sellado en frío de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el coloide protector usado en la polimerización del primer polímero está compuesto, en gran parte, de al menos 40 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub> y mezclas de estos monómeros, y
- está compuesto, en gran parte, de al menos 20 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros de ácido etilénicamente insaturado seleccionados preferentemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y una mezcla de estos, y
- 10 en el que el coloide protector usado en la polimerización del segundo polímero está compuesto, en gran parte, de al menos 40 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en vinil aromáticos que tienen hasta 20 átomos de C o mezclas de los mismos, preferentemente estireno o alfa-metilestireno o mezclas de los mismos, y 1 a 20 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>,
- 15 y al menos 20 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros de ácido etilénicamente insaturado seleccionados preferentemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y una mezcla de estos.
9. Adhesivo acuoso de sellado en frío de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que
- el primer polímero tiene una temperatura de transición vítrea de -30 °C a -5 °C; y está compuesto, en gran parte, de 90 % a 99 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub> y en gran parte, de 1 a 10 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de estos, y
- 20 el segundo polímero tiene una temperatura de transición vítrea de +50 °C a +150 °C; y está compuesto, en gran parte, del 80 % al 99 % en peso de estireno, alfa-metilestireno o mezclas de los mismos y en gran parte, del 1 al 20 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos y en gran parte, de desde 0 a 15 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>; y
- 25 en el que los coloides protectores tienen un peso molecular promedio en número de 1.000 a 10.000 y cada uno se usa en una cantidad de 7 a 30 partes en peso, en base a 100 partes en peso de los monómeros del respectivo primer o segundo polímero a polimerizar,
- en el que el coloide protector usado en la polimerización del primer polímero está compuesto, en gran parte, de al menos 40 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub> y mezclas de estos monómeros, y
- 30 está compuesto, en gran parte, de al menos 20 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros de ácido etilénicamente insaturado seleccionados preferentemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y una mezcla de estos, y
- en el que el coloide protector usado en la polimerización del segundo polímero está compuesto, en gran parte, de al menos 40 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros principales seleccionados del grupo que consiste en vinil aromáticos que tienen hasta 20 átomos de C o mezclas de los mismos, preferentemente estireno o alfa-metilestireno o mezclas de los mismos, y 1 a 20 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>,
- 35 y al menos 20 % en peso, en base a los monómeros del coloide protector, de monómeros de ácido etilénicamente insaturado seleccionados preferentemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y una mezcla de estos.
- 40 en el que la polimerización en emulsión del primer polímero y la polimerización en emulsión del segundo polímero se realiza sin emulsionante o con un máximo de 0,5 partes en peso de emulsionante no iónico y/o aniónico por 100 partes en peso de monómeros totales,
- en el que la proporción en peso del al menos un primer polímero al al menos un segundo polímero es de 100:5 a 100:30.
- 45 10. Una película de polímero recubierta sellable en frío en la que una película portadora de polímero está recubierta al menos parcialmente con un adhesivo acuoso de sellado en frío de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 50 11. La película de polímero recubierta sellable en frío de acuerdo con la reivindicación anterior, en la que la película presenta una resistencia I de sellado en frío inicial de más de 2 N/15 mm, medida como tiras de 15 mm de ancho, selladas entre sí con un dispositivo de sellado durante 0,5 segundos con 200 N y pelado con una velocidad de pelado de 50 mm/min.



12. La película de polímero recubierta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, en la que la película portadora de polímero está compuesta de polietileno o polipropileno orientado.
13. El uso de un adhesivo acuoso de sellado en frío de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para producir un paquete sellable en frío con una resistencia inicial de sellado en frío de preferentemente más de 2 N/15 mm, medido como tiras de 15 mm de ancho, selladas entre sí con un dispositivo de sellado durante 0,5 segundos con 200 N y pelado con una velocidad de pelado de 50 mm/min.
14. Un procedimiento de producción de un paquete sellado en frío, en el que un adhesivo acuoso de sellado en frío de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 se aplica a un sustrato de embalaje, secado y sellado en frío.