

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 049**

51 Int. Cl.:

C08F 26/02 (2006.01)

C08F 2/24 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C09J 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2011 PCT/IB2011/052533**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2011 WO11154920**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2011 E 11792040 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2580254**

54 Título: **Preparación multi-etapa de dispersiones acuosas de polímeros para producir películas compuestas**

30 Prioridad:

11.06.2010 EP 10165716

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

17.02.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WILMS, DANIEL;
SCHUMACHER, KARL-HEINZ;
GROSS, MICHAEL y
LANGHAUSER, GEORG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 602 049 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

Preparación multi-etapa de dispersiones acuosas de polímeros para producir películas compuestas

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de una dispersión acuosa de polímeros a partir de monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales libres, en el que, en una primera etapa, un primer polímero se prepara mediante polimerización en emulsión por radicales libres. En una segunda etapa, una dispersión acuosa de polímeros se prepara en presencia del primer polímero. Los monómeros de la primera etapa comprenden monómeros con grupos ácidos. La polimerización de la primera etapa tiene lugar a un pH relativamente bajo y los grupos ácidos del primer polímero se neutralizan sólo durante la polimerización de la segunda etapa. Las dispersiones acuosas de polímeros pueden usarse como adhesivos para la producción de películas compuestas.

Existe una gran demanda de adhesivos de bajo costo para la laminación de película compuesta con buenas propiedades de rendimiento, para envasado flexible de alimentos, por ejemplo. Se han usado sistemas adhesivos basados en disolventes orgánicos pero, con el fin de reducir las emisiones de disolventes orgánicos, son preferentes los sistemas de aditivos basados en agua. Las dispersiones de polímeros de éster de acrilato tienen una importancia particular, conocidos también como látex acrílico. Los documentos US 4 325 856, EP 0 338 486 y EP 1 479 699 divulgan procedimientos de polimerización de dos etapas para la preparación de látex de copolímeros. Los adhesivos basados en éster de acrilato se describen en dos documentos WO 98/23656 y WO 00/50480, por ejemplo. Frecuentemente, las resistencias al pelado o desprendimiento todavía tienen margen de mejora. Particularmente en el caso de las dispersiones de polímeros de éster de acrilato preparadas mediante polimerización en emulsión con el uso de emulsionantes, la resistencia al pelado puede verse afectada negativamente por el emulsionante necesariamente presente. En principio, se conoce la realización de la polimerización en emulsión también sustancialmente sin emulsionantes, si se usan coloides protectores en lugar de los emulsionantes. Los coloides protectores típicos son polímeros que contienen grupos ácidos y que, cuando los grupos ácidos se neutralizan, son solubles en agua a niveles de pH elevados. A niveles de pH elevados y a las temperaturas típicamente elevadas a las que se realizan las polimerizaciones en emulsión, sin embargo, puede haber reacciones secundarias no deseadas en forma de hidrólisis de los ésteres de acrilato. Los subproductos que se forman en una pequeña cantidad en dichas reacciones pueden afectar, a su vez, negativamente a la resistencia al desprendimiento de películas compuestas. El objeto era preparar dispersiones acuosas de polímeros que puedan usarse para producir películas compuestas que tienen muy buena adherencia instantánea y muy buena estabilidad térmica.

Se ha encontrado que el objeto puede conseguirse mediante el procedimiento de preparación explicado más detalladamente a continuación y mediante las dispersiones de polímeros que pueden obtenerse mediante dicho procedimiento. La invención proporciona un procedimiento de preparación de una dispersión acuosa de polímeros,

- en el que inicialmente en una primera etapa en un medio acuoso un primer polímero dispersado en agua se prepara mediante polimerización en emulsión por radicales libres, en el que el primer polímero se prepara a partir de una primera composición que comprende monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales libres, y en el que
- posteriormente, en una segunda etapa, una dispersión de polímeros se prepara en un medio acuoso y en presencia del primer polímero mediante polimerización en emulsión por radicales libres de una segunda composición, que es diferente de la primera composición y comprende monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales libres,
- en el que los monómeros de la primera etapa comprenden al menos un monómero que tiene al menos un grupo ácido, en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso, en base a la cantidad total de monómeros de las etapas primera y segunda, y
- en el que la polimerización de la primera etapa se lleva a cabo a un pH menor de 5, preferentemente menor o igual a 4,5 y, durante la polimerización de la segunda etapa, los grupos ácidos del primer polímero se neutralizan en un grado tal que el pH de la dispersión de polímero al final de la segunda etapa es mayor de 5, preferentemente mayor o igual a 5,5, se usa un total de menos del 0,5% en peso, en base al contenido de sólidos de la dispersión de polímero o no emulsionante.

El procedimiento descrito abarca la preparación de dispersiones de poliácrilato, en particular para su aplicación en laminación de película compuesta, mediante un procedimiento "un recipiente" ("one-pot") especialmente adaptado que se basa en la estabilización de los polímeros de la emulsión por los coloides protectores formados in situ, es decir, durante la polimerización en emulsión.

El principio del procedimiento de la invención se basa en la formación preferentemente controlada por semillas de pequeñas partículas de polímero en dispersión acuosa en una primera etapa de polimerización mediante polimerización de radicales libres de una primera composición de monómero que comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo ácido (por ejemplo, una mezcla de (met) acrilato de alquilo y ácido (met) acrílico)

5 y también la posterior neutralización, que tiene lugar en paralelo en una segunda etapa de polimerización, y la alimentación de los monómeros principales, tales como, por ejemplo, de una mezcla de acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo, y opcionalmente estireno. Después de la neutralización, las partículas formadas en la primera etapa son capaces de pasar a la solución y, como coloides protectores, son capaces de estabilizar la dispersión de polímero de la invención. Al comienzo de la reacción de la primera etapa, el pH en el recipiente de reacción cae continuamente como resultado de la adición continua de ácido. Como resultado de esto, las partículas de polímero formadas en la primera etapa de polimerización no están disueltas. Sólo con una neutralización creciente durante la segunda etapa de polimerización (por ejemplo, mediante la adición de amoníaco) las partículas de polímero formadas inicialmente pasan a la solución y, por consiguiente, constituyen coloides protectores que son capaces de actuar como coloides protectores de dispersión-estabilización en la polimerización en emulsión que comienza con la adición de los monómeros principales, ya que dichas partículas de polímero están compuestas preferentemente de unidades (met) acrilato de alquilo apolares y unidades de ácido (met) acrílico polares.

15 La invención proporciona también dispersiones acuosas de polímeros preparadas mediante el procedimiento de la invención, el uso de las dispersiones poliméricas acuosas de la invención para la producción de películas compuestas, películas compuestas producidas usando un adhesivo que comprende una dispersión acuosa de polímeros de la invención, y un procedimiento correspondiente para la producción de películas compuestas.

20 Las dispersiones de polímeros preparadas según la invención son obtenibles mediante polimerización en emulsión por radicales libres de compuestos (monómeros) etilénicamente insaturados. La polimerización tanto de la primera etapa como de la segunda etapa se realiza preferentemente sin emulsionante o con poca cantidad de emulsionante en el sentido de que no se añade emulsionante para estabilizar la dispersión de polímero de la invención. Los emulsionantes son sustancias no poliméricas, anfifílicas, tensioactivas que se añaden a la mezcla de polimerización. Pequeñas cantidades de emulsionantes, presentes como resultado, por ejemplo, del uso de semillas de polímero estabilizadas con emulsionante, no son perjudiciales. Es preferente que, en total, se use menos del 1% o menos del 0,5% en peso de emulsionante, más particularmente menos del 0,3% en peso o menos del 0,2% en peso, en base al contenido de sólidos de la dispersión de polímero, o no emulsionante.

25 En la primera etapa se prepara un polímero a partir de monómeros que comprenden al menos un monómero que tiene al menos un grupo ácido, en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso, preferentemente de 1 a 10 partes en peso, en base a la cantidad total de monómeros de las etapas primera y segunda. Preferentemente, en la primera etapa, los monómeros que contienen grupos ácidos (monómeros de ácido) se copolimerizan con monómeros sin grupos ácidos, más particularmente monómeros no iónicos. La relación en peso de monómeros que contienen grupos ácidos a monómeros sin grupos ácidos en la mezcla de monómeros de la primera etapa de polimerización está comprendida preferentemente en el intervalo de 0,5:99,5 a 30:70, preferentemente de 1:99 a 20:80 o de 5:95 a 15:85.

30 A bajos niveles de pH de 2 a 3, por ejemplo, y con grupos ácidos no neutralizados, el polímero de la primera etapa no es soluble en agua, pero se dispersa en agua. Si se añade agente neutralizante durante la polimerización de la segunda etapa, hay un aumento sucesivo, con un grado creciente de neutralización de los grupos ácidos, en la solubilidad en agua del polímero de la primera etapa. Con la creciente solubilidad en agua, el polímero de la primera etapa es cada vez más capaz de actuar como un coloide protector para el polímero de la segunda etapa y, hacia el final de la polimerización, es capaz de estabilizar la dispersión de polímero con alto contenido de sólidos de polímero. Los coloides protectores son compuestos poliméricos que, durante la solvatación, captan grandes cantidades de agua y son capaces de estabilizar dispersiones de polímeros insolubles en agua. En contraste con los emulsionantes, generalmente no reducen la tensión interfacial entre las partículas de polímero y agua. El peso molecular promedio en número de los coloides protectores es preferentemente mayor de 1.000 g/mol, más particularmente mayor de 2.000 g/mol, y preferentemente de hasta 50.000 g/mol o de hasta 10.000 g/mol. Tal como por ejemplo de 1.000 100.000 g/mol, de 1.000 a 10.000 g/mol o de 2.000 a 10.000 g/mol.

35 40 45 Los polímeros de la primera etapa que se convierten en eficaces como coloides protectores en la neutralización se usan preferentemente en una cantidad del 1% al 60% o del 5% al 50% en peso, o del 7% al 40% o del 10% al 30% en peso (particularmente cuando el contenido total de sólidos de la dispersión de polímero de la invención es mayor del 50% en peso), en base al 100% en peso de los monómeros a ser polimerizados.

50 Los grupos ácidos del polímero de la primera etapa pueden ser neutralizados parcial o totalmente con bases adecuadas. Es preferente el uso de una solución acuosa de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, o amoníaco, como agente neutralizante.

55 Los monómeros de ácido usados en la primera etapa pueden copolimerizarse con monómeros sin grupo ácido. El polímero de la primera etapa se forma preferentemente a partir de al menos el 40% en peso de monómeros principales no iónicos, definidos más detalladamente más adelante, y también a partir de un segundo tipo de monómero, seleccionado de monómeros de ácido etilénicamente insaturados. El polímero de la primera etapa puede formarse además opcionalmente a partir de monómeros adicionales, preferentemente no iónicos. El polímero de la primera etapa se

construye preferentemente a partir de al menos el 40%, más particularmente del 40% al 80% o del 50% al 80%, en peso de monómeros principales, que se seleccionan de entre el grupo que consiste en (met) acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos de vinilo que tienen hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros 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 carbono y uno o dos dobles enlaces, y mezclas de estos monómeros. Los monómeros principales para el polímero de la primera etapa son, por ejemplo, ésteres de alquilo de ácido (met) acrílico con un radical alquilo C₁-C₁₀, tales 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 de alquilo de ácido (met) acrílico. Los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono 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 contemplados incluyen viniltolueno, alfa y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y, preferentemente, estireno. Los ejemplos de nitrilos son acilonitrilo y metacilonitrilo. Los halogenuros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Los éteres de vinilo incluyen, por ejemplo, vinil metil éter y vinil isobutil éter. Son preferentes los éteres de vinilo de alcoholes que comprenden 1 a 4 átomos de carbono. Como hidrocarburos que tienen de 4 a 8 átomos de carbono y dos dobles enlaces olefínicos, pueden mencionarse butadieno, isopreno y cloropreno. Preferentes como monómeros principales para el polímero de la primera etapa son los acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁ a C₁₀, más particularmente acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁ a C₈. El acrilato de etilo es especialmente preferente.

El polímero de la primera etapa se compone además, preferentemente, de al menos el 5%, más particularmente del 6% al 50% o del 7% al 25%, en peso de monómeros de ácido etilénicamente insaturados. Los monómeros de ácido etilénicamente insaturados son, por ejemplo, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y ácido vinilfosfónico. Los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados usados son preferentemente ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono en la molécula. Sus ejemplos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido vinilacético, y ácido vinolláctico. Los ejemplos de ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados adecuados incluyen ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo. Se da preferencia al ácido acrílico y al ácido metacrílico y a una mezcla de los mismos, y el ácido acrílico es particularmente preferente.

En una realización preferente, el polímero de la primera etapa es un copolímero que

(i) se usa en una cantidad del 5% al 40% en peso, en base a 100 partes en peso de los monómeros totales a polimerizar en las etapas primera y segunda,

(ii) se compone de al menos el 50% y hasta el 95% en peso de monómeros principales que se seleccionan de entre el grupo que consiste en (met) acrilatos de alquilo C₁ a C₁₀ y mezclas de estos monómeros, especialmente acrilato de etilo, y

(iii) se compone de al menos el 5% y hasta el 30% en peso de monómeros de ácido etilénicamente insaturados, que se seleccionan preferentemente de entre ácido acrílico, ácido metacrílico y una mezcla de los mismos.

Una realización de la invención usa al menos un regulador del peso molecular en la polimerización de la primera etapa. Por medio de dicho un regulador, es posible reducir la masa molar del polímero en emulsión, mediante una reacción de terminación de cadena. Los reguladores se unen en el procedimiento al polímero, generalmente al extremo de la cadena. La cantidad de reguladores es, en particular, de 0,05 a 4 partes en peso, más preferentemente de 0,05 a 0,8 partes en peso, y muy preferentemente de 0,1 a 0,6 partes en peso, en base a 100 partes en peso de los monómeros a polimerizar. Los ejemplos de reguladores adecuados incluyen compuestos que tienen un grupo tiol, tales como tert-butil mercaptano, éster etilacrílico de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o tert-dodecil mercaptano. Los reguladores son generalmente compuestos de bajo peso molecular con un peso molar de menos de 2.000, más particularmente de menos de 1.000, g/mol.

En una realización preferente de la invención, la polimerización de la primera etapa tiene lugar en presencia de látex de siembra. El látex de siembra es una dispersión acuosa de partículas de polímero finamente divididas que tienen un diámetro medio de partícula preferentemente de 20 a 40 nm. El látex de siembra se usa en una cantidad comprendida preferentemente entre 0,05% y el 5% en peso, más preferentemente entre el 0,1% y el 3% en peso, en base a la cantidad total de monómero de las etapas primera y segunda. Un látex adecuado, por ejemplo, es uno basado en poliestireno o basado en metacrilato de polimetilo. Un látex de siembra preferente es semilla de poliestireno.

Preferentemente, al menos el 60%, más preferentemente al menos el 80%, por ejemplo, del 80% al 100%, más preferentemente al menos el 90% o el 100%, en peso de los monómeros usados para la polimerización de la segunda etapa comprenden uno o más de los monómeros principales descritos más adelante. Los monómeros principales se

seleccionan de entre el grupo que consiste en (met) acrilatos de alquilo C₁-C₂₀, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos de vinilo que tienen hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono, y uno o dos dobles enlaces, o mezclas de estos monómeros.

Los ejemplos incluyen ésteres de alquilo de ácido (met) acrílico con un radical alquilo C₁-C₁₀, 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 de alquilo de ácidos (met) acrílico. Los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono 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 contemplados incluyen viniltolueno, alfa y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y, preferentemente, estireno. Los ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los halogenuros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Los éteres de vinilo incluyen, por ejemplo, vinil metil éter y vinil isobutil éter. Son preferentes los éteres de vinilo de alcoholes que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono. Como hidrocarburos que tienen de 4 a 8 átomos de carbono y dos dobles enlaces olefínicos, pueden mencionarse butadieno, isopreno y cloropreno.

Preferentes como monómeros principales para la polimerización de la segunda etapa son los acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁ a C₁₀, más particularmente acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁ a C₈, y compuestos aromáticos de vinilo, especialmente estireno, y sus mezclas. Se da una preferencia muy particular a acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo, estireno y mezclas de éstos monómeros.

Además de los monómeros principales, los monómeros para la polimerización de la segunda etapa pueden comprender otros monómeros, siendo ejemplos de los mismos los monómeros con grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Son preferentes los grupos de ácido carboxílico. Los ejemplos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico. Otros monómeros son también, por ejemplo, monómeros que comprenden grupos hidroxilo, especialmente (met) acrilatos de hidroxialquilo C₁-C₁₀, y también (met) acrilamida. Otros monómeros que pueden mencionarse son, además, mono (met) acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y amino (met) acrilatos tales como 2-aminoetil (met) acrilato. Los monómeros de reticulación son monómeros adicionales que también pueden mencionarse. Los monómeros usados en la segunda etapa comprenden preferentemente menos del 1% en peso o no comprenden monómeros con grupos ácidos.

En particular, los monómeros para la polimerización de la segunda etapa se seleccionan hasta un grado de al menos el 60%, más preferentemente al menos el 80%, por ejemplo, del 60% al 100%, y muy preferentemente al menos el 95% o el 100%, en peso, de al menos un acrilato de alquilo C₁ a C₂₀, al menos un metacrilato de alquilo C₁ a C₂₀, una mezcla de los mismos, o una mezcla de los mismos con estireno.

En una realización, el monómero con al menos un grupo ácido que se usa en la primera etapa es ácido acrílico; el monómero sin un grupo ácido que se usa en la primera etapa es acrilato de etilo; y al menos el 80% en peso de los monómeros usados en la segunda etapa se seleccionan de entre el grupo que consiste en acrilatos de alquilo C₁ a C₁₀, metacrilatos de alquilo C₁ a C₁₀, estireno y sus mezclas.

Los monómeros de la polimerización en la segunda etapa se seleccionan preferentemente de manera que la temperatura de transición vítrea, calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la segunda etapa, esté comprendida en el intervalo de -19°C a +15°C, más particularmente de -15°C a +10°C. Mediante una variación controlada de la naturaleza y la cantidad de los monómeros, según la invención es posible para una persona con conocimientos en la materia preparar composiciones acuosas de polímeros, cuyos polímeros tengan una temperatura de transición vítrea comprendida en el intervalo deseado. La orientación es posible por medio de la ecuación de Fox. Según Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123, y según Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, de Ullmann, volumen 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980), el cálculo de la temperatura de transición vítrea de los copolímeros está sujeto en buena aproximación a la ecuación siguiente:

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

en la que x¹, x², ..., xⁿ son las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y T_g¹, T_g², ..., T_gⁿ son las temperaturas de transición vítrea de los polímeros sintetizados en cada caso sólo a partir de uno de los monómeros 1, 2, ..., n, en grados Kelvin. Los valores T_g para los homopolímeros de la mayoría de monómeros son conocidos y se enumeran en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A21, página 169, 5ª edición, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes de temperaturas de transición vítrea de homopolímeros incluyen, por ejemplo, J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer

Handbook, 1ª edición, J. Wiley, New York 1966, 2ª edición, J. Wiley, New York 1975, y 3ª edición, J. Wiley, New York 1989. Para el acrilato de etilo se usa una cifra de -13°C .

5 La temperatura de transición vítrea real del polímero en la dispersión de polímero de la invención (etapas primera y segunda) está comprendida preferentemente en el intervalo de -15°C a $+15^{\circ}\text{C}$. La temperatura de transición vítrea real puede ser determinada por medio de calorimetría diferencial de barrido (ASTM D 3418-08, temperatura del punto medio).

La relación en peso de la cantidad de los monómeros usados en la primera etapa a la cantidad de los monómeros usados en la segunda etapa es preferentemente de 5:95 a 50:50 o de 5:95 a 40:60, más preferentemente de 10:90 a 30:70.

10 La dispersión de polímero de la invención se prepara mediante polimerización en emulsión. En la polimerización en emulsión, los compuestos etilénicamente insaturados (monómeros) se polimerizan en agua, típicamente con el uso de emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o estabilizadores como compuestos con actividad interfacial para la estabilización de las gotitas de monómero y las partículas de polímero formadas posteriormente a partir de los monómeros. Según la invención, sin embargo, tanto la polimerización de la primera etapa como la polimerización de la segunda etapa tienen lugar total o prácticamente sin emulsionante. Para la estabilización de la dispersión de polímero formada en la polimerización de la segunda etapa, se usa el polímero de la primera etapa, que es convertido in situ, mediante la adición de agente neutralizante, a partir de un polímero insoluble en agua que no es activo como un coloide protector, en un polímero soluble en agua que es activo como un coloide protector.

15 La neutralización de grupos ácidos del primer polímero tiene lugar preferentemente mediante adición de alimentación de un agente neutralizante durante la polimerización de la segunda etapa, en el que la alimentación de agente neutralizante tiene lugar preferentemente en paralelo con la alimentación de monómero. El agente neutralizante puede añadirse en una alimentación conjunta con los monómeros a polimerizar, o en una alimentación separada. Una vez alimentados todos los monómeros, la cantidad de agente neutralizante presente en el recipiente de polimerización es preferentemente la cantidad necesaria para neutralizar al menos el 10%, preferentemente del 30% al 100% o del 30% al 90%, de equivalentes de ácido.

20 La polimerización en emulsión de las etapas primera y segunda puede ser iniciada usando iniciadores solubles en agua. Los iniciadores solubles en agua son, por ejemplo, sales de amonio y sales de metales alcalinos de ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo, hidroperóxido de tert-butilo. También son adecuados como iniciadores los denominados sistemas iniciadores reducción-oxidación (redox). Los sistemas iniciadores redox están compuestos de al menos un agente reductor, generalmente inorgánico, y un agente oxidante orgánico o inorgánico. El componente oxidante comprende, por ejemplo, los iniciadores de polimerización en emulsión indicados anteriormente. El componente reductor comprende, por ejemplo, sales de metales alcalinos de ácido sulfuroso, tales como sulfito de sodio, sulfito de hidrógeno de sodio, sales de metales alcalinos de ácido disulfuroso tales como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito con aldehídos alifáticos y cetonas, tales como bisulfito de acetona, o agentes reductores tales como ácido nidrometanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores redox pueden usarse en combinación con compuestos de metal solubles cuyo componente metálico es capaz de presentarse en una pluralidad de estados de valencia. Los sistemas iniciadores redox típicos son, por ejemplo, ácido ascórbico/ sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, tert-butil hidroperóxido/disulfito de sodio y tert-butil hidroperóxido /ácido hidroximetanosulfínico Na. Los componentes individuales, el componente reductor, por ejemplo, pueden ser también mezclas, siendo un ejemplo una mezcla de la sal de sodio de ácido hidroximetanosulfínico con disulfito de sodio.

30 Los iniciadores indicados se usan principalmente en la forma de soluciones acuosas, con la concentración inferior determinada por la cantidad de agua que es aceptable en la dispersión y la concentración superior por la solubilidad del compuesto respectivo en agua. En términos generales, la concentración de los iniciadores es del 0,1% al 30%, preferentemente del 0,5% al 20%, más preferentemente del 1,0% al 10%, en peso, en base a los monómeros a polimerizar. También es posible usar dos o más iniciadores diferentes en la polimerización en emulsión.

45 Los reguladores del peso molecular indicados anteriormente pueden usarse en la polimerización de la segunda etapa. Preferentemente, sin embargo, la polimerización de la segunda etapa tiene lugar sin adición de reguladores de peso molecular adicionales.

50 La polimerización en emulsión tiene lugar en general a entre 30 y 130°C , preferentemente entre 50 y 90°C . el medio de polimerización puede estar compuesto de agua sola, o de mezclas de agua y líquidos miscibles en agua, tales como metanol. Es preferente el uso de agua sola. La polimerización en emulsión de la primera etapa puede llevarse a cabo como una operación por lotes o en la forma de un procedimiento de alimentación, incluyendo procedimientos de etapas o gradientes. Para un ajuste más eficaz del tamaño de partícula es preferente incluir, en la polimerización, una siembra de polímero en la carga inicial.

La manera en la que se añade el iniciador al recipiente de polimerización en el curso de la polimerización en emulsión

acuosa por radicales libres es conocida por una persona con conocimientos ordinarios en la materia. Puede incluirse en su totalidad en la carga inicial al recipiente de polimerización, o introducirse, de manera continua o en etapas, a la velocidad a la que se consume en el curso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres. En cada caso individual, esto dependerá de la naturaleza química del sistema iniciador y de la temperatura de polimerización. Es preferente incluir una parte en la carga inicial y suministrar el resto a la zona de polimerización a razón de su consumo. Para el propósito de eliminar los monómeros residuales, es costumbre añadir también el iniciador después del final de la polimerización en emulsión real, es decir, después de una conversión de monómero de al menos el 95%. Los componentes individuales pueden añadirse al reactor, en el caso del procedimiento de alimentación, desde arriba, en el lateral o desde abajo, a través de la parte inferior del reactor.

La polimerización en emulsión produce dispersiones acuosas de polímero que tienen contenidos sólidos generalmente del 15% al 75%, preferentemente del 40% al 75%, y más preferentemente mayores del o iguales al 50%, en peso. Para un alto rendimiento de espacio/tiempo del reactor son preferentes dispersiones con un contenido muy alto de sólidos. Con el fin de poder alcanzar contenidos de sólidos > 60% en peso, debería establecerse un tamaño de partícula bimodal o polimodal, ya que de lo contrario la viscosidad se hace demasiado alta y la dispersión ya no puede ser manipulada. Puede conseguirse una producción de una nueva generación de partículas, por ejemplo, mediante la adición de semillas (EP 81083), mediante la adición de cantidades en exceso de emulsionante o mediante la adición de mini-emulsiones. Una ventaja adicional asociada con la baja viscosidad a alto contenido de sólidos es el comportamiento de revestimiento mejorado a altos contenidos de sólidos. Puede realizarse una producción de una o más nuevas generaciones de partículas en cualquier punto deseado en el tiempo. Este punto en el tiempo es guiado por la distribución de tamaños de partícula que se desea para una baja viscosidad.

El polímero preparado de esta manera se usa preferentemente en la forma de su dispersión acuosa. La distribución de tamaños de las partículas de dispersión puede ser monomodal, bimodal o multimodal. En el caso de una distribución de tamaños de partícula monomodal, el tamaño medio de partícula de las partículas de polímero dispersadas en la dispersión acuosa es preferentemente menor de 400 nm, más particularmente de menos de 200 nm. Aquí, tamaño de partícula promedio significa el valor d_{50} de la distribución de tamaños de partícula, es decir, el 50% en peso de la masa total de todas las partículas tienen un diámetro de partícula menor que el valor d_{50} . La distribución de tamaños de partícula puede determinarse de manera conocida usando la ultracentrífuga analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), páginas 1025 - 1039). En el caso de una distribución de tamaños de partícula bimodal o multimodal, el tamaño de partícula puede ser de hasta 1.000 nm. El pH de la distribución de polímero se establece preferentemente a un pH de más de 5, más particularmente a un pH entre 5,5 y 8.

Las dispersiones de polímero de la invención se usan según la invención en preparaciones adhesivas acuosas para la producción de laminados, es decir, en preparaciones acuosas adhesivas de laminación para la unión de sustratos de grandes áreas superficiales, más particularmente, para la producción de películas compuestas.

Por lo tanto, la presente invención proporciona también un procedimiento de producción de películas compuestas mediante el uso de una preparación adhesiva acuosa que comprende al menos una dispersión de polímero de la invención. En este procedimiento, las dispersiones acuosas de polímero pueden usarse tal como están o después de su formulación con agentes auxiliares típicos. Los ejemplos de agentes auxiliares típicos incluyen agentes humectantes, espesantes, otros coloides protectores, estabilizadores de luz, biocidas, antiespumantes, etc. Las preparaciones adhesivas de la invención no requieren la adición de resinas plastificantes (fijadores o agentes de pegajosidad) u otros plastificantes. En el procedimiento de producción de películas compuestas, al menos dos películas se unen entre sí usando la dispersión acuosa de polímero.

En el procedimiento de producción de películas compuestas de la invención, la dispersión de polímero de la invención, o una preparación formulada adecuada, se aplica a los sustratos de gran área superficial a ser unidos, preferentemente con un espesor de capa de 0,1 a 20 g/m², más preferentemente de 1 a 7 g/m², por ejemplo, mediante revestimiento con cuchilla, difusión, etc. Pueden emplearse técnicas de revestimiento típicas, cuyos ejemplos son revestimiento con rodillo, revestimiento con rodillo inverso, revestimiento con rodillo grabado, revestimiento con rodillo grabado inverso, revestimiento con brocha, revestimiento con varilla, revestimiento por pulverización, revestimiento con cepillo de aire, revestimiento laminar ("meniscus coating"), revestimiento con máquina de cortina o revestimiento por inmersión. Después de un corto período de tiempo para que el agua de la dispersión se evapore (preferentemente después de 1 a 60 segundos), a continuación, el sustrato revestido puede laminarse con un segundo sustrato, pudiendo ser la temperatura, por ejemplo, de 20 a 200°C, preferentemente de 20 a 100°C, y pudiendo ser la presión, por ejemplo, de 100 a 3.000 kN/m², preferentemente de 300 a 2.000 kN/m².

La dispersión de polímero de la invención se emplea preferentemente como una composición de un solo componente, es decir, sin agentes de reticulación adicionales, más particularmente sin agentes de reticulación de isocianato. Sin embargo, la dispersión de polímero de la invención puede usarse también como un adhesivo de dos componentes, en el que se añade un componente de reticulación, tal como un isocianato emulsionable en agua, por ejemplo. Al menos una de las películas puede estar metalizada o impresa en el lado que es revestido con adhesivo. Los ejemplos de sustratos

5 adecuados incluyen películas de polímero, más particularmente de polietileno (PE), polipropileno orientado (OPP), polipropileno no orientado (CPP), poliamida (PA), tereftalato de polietileno (PET), poliacetato, celofán, películas de polímero revestidas (por vaporización) con metal, por ejemplo, con aluminio (películas metalizadas para abreviar) o láminas metálicas, de aluminio, por ejemplo. Las películas y láminas indicadas pueden estar unidas entre sí o con una lámina o película de un tipo diferente, por ejemplo, películas de polímero con láminas metálicas, películas de polímeros diferentes entre sí, etc. Por ejemplo, las láminas y películas indicadas pueden estar también impresas con tintas de impresión.

10 Una realización de la invención es una película compuesta producida usando una de las dispersiones acuosas de polímero de la invención, tal como se ha descrito anteriormente, en el que el material de una primera película se selecciona de entre OPP, CPP, PE, PET y PA, y el material de una segunda película se selecciona de entre OPP, CPP, PE, PET, PA, y lámina de metal. En una realización de la invención, la primera película y/o la segunda película está metalizada o impresa en el lado respectivo revestido con la dispersión de polímero de la invención. El espesor de las películas de sustrato puede ser, por ejemplo, de 5 a 100 micrómetros, preferentemente de 5 a 40 micrómetros.

15 Un tratamiento superficial de los sustratos de película antes del revestimiento con una dispersión de polímero de la invención no es absolutamente necesario. Sin embargo, pueden obtenerse mejores resultados si la superficie de los sustratos de película se modifica antes del revestimiento. En este caso, es posible emplear tratamientos superficiales típicos, siendo un ejemplo un tratamiento de corona, con el fin de intensificar el efecto de adherencia. El tratamiento de corona u otros tratamientos superficiales se llevan a cabo en la medida requerida para una humectabilidad suficiente con la composición de revestimiento. Típicamente, un tratamiento de corona de aproximadamente 10 vatios por metro cuadrado por minuto es suficiente para este propósito. De manera alternativa o adicional, también es posible, opcionalmente, usar imprimaciones o capas de enlace entre el sustrato de película y el revestimiento adhesivo. Además, puede haber presentes otras capas funcionales adicionales en las películas compuestas, siendo ejemplos las capas de barrera, capas de impresión, capas de color o capas de barniz, o capas de protección. Estas capas funcionales pueden estar situadas externamente, es decir, en el lado del sustrato de película orientado en dirección opuesta al lado revestido de adhesivo, o internamente, entre el sustrato de película y la capa adhesiva.

25 Una ventaja de la invención es que pueden unirse, uno con el otro, una amplia variedad de diferentes sustratos es decir, laminados, con las dispersiones de polímero de la invención garantizando una adherencia eficaz de la preparación de adhesivo a los sustratos y produciendo una alta resistencia en el conjunto unido. Además, las dispersiones de polímero de la invención destacan por una buena adherencia instantánea y una buena estabilidad térmica.

30 Las ventajas particulares del procedimiento de preparación de la invención y de los productos de la invención son las siguientes, en particular:

- resistencias al pelado mejoradas en comparación con las dispersiones de polímero preparadas convencionalmente para laminación de película compuesta, en particular inmediatamente después de la laminación (resistencia instantánea) y al mismo tiempo a temperaturas elevadas (estabilidad térmica)
- 35 – es posible una operación prácticamente libre de emulsionantes (pequeñas cantidades de emulsionante cuando se usa una semilla de polímero estabilizada con emulsionante no son perjudiciales)
- simplicidad del procedimiento (no es necesaria una adición dosificada de iniciador)
- prevención sustancial de hidrólisis de monómeros de acrilato, debido al nivel de pH comparativamente bajo, en comparación con las dispersiones de polímero de acrilato preparadas convencionalmente
- 40 – ahorro de costes en comparación con otras dispersiones de polímeros estabilizadas con coloides de protección, ya que, debido a la preparación in situ del coloide protector, no hay necesidad de una síntesis, un transporte y un almacenamiento por separado del coloide protector
- variabilidad extensiva del procedimiento con respecto a la composición del coloide protector que puede usarse (polímero de la primera etapa) y de la composición global de la dispersión de polímero.

45 Ejemplos

50 Un recipiente de 4 l con agitador de ancla, calentado a 80°C, se carga con 9 g de dispersión de siembra de poliestireno (concentración: 33%, tamaño de partícula = 30 nm) y 770 g de agua totalmente desmineralizada. A continuación, se añaden 71 g de una solución de peroxodisulfato de sodio (7% de fuerza en agua) y la mezcla se agita a 80°C durante 2 minutos. Esto es seguido por la adición durante 40 minutos de una mezcla de 175 g de acrilato de etilo, 25 g de ácido metacrílico y 3,5 g de tioglicolato de 2-etilhexilo. Después de la polimerización de la primera etapa de polimerización durante 20 minutos, la segunda etapa de polimerización se inicia, iniciando simultáneamente la alimentación de monómero principal (600 g de acrilato de etilo, 80 g de acrilato de n-butilo y 120 g de metacrilato de metilo, 24 g de agua

totalmente desmineralizada; medición durante 1,5 horas) y la alimentación de neutralización (14 g de amoníaco, 100 g de agua totalmente desmineralizada; medición durante 2,5 horas). Finalmente, la polimerización se continuó a 80°C durante 2 horas, seguido de enfriamiento y filtración.

Dispersiones de polímero P1-P7

- 5 Las dispersiones de polímeros P1 a P7 se prepararon de manera similar. En estos casos, 17,5 partes en peso de acrilato de etilo y 2,5 partes en peso de ácido acrílico se usan en la primera etapa de polimerización. En la segunda etapa de polimerización, se usan las composiciones de monómeros indicadas en la Tabla 1. Las cifras de cantidad se refieren a partes en peso.

Dispersiones de polímeros P8-9 comparativas

- 10 Estas se prepararon de la misma manera que P1-P7. En la segunda etapa de polimerización, se usan las composiciones de monómeros indicadas en la Tabla 1.

Dispersión de polímeros P10 comparativa (que contiene emulsionante)

- 15 La dispersión de polímeros P10 se preparó tal como se ha descrito anteriormente y con los mismos monómeros que la dispersión de polímeros P2, con la diferencia de que además se usaron 1,5 partes en peso de emulsionante (Maranil® A20; n-C10-C30-alkilbencenosulfonato de sódico) para estabilizar la dispersión de polímeros.

Dispersión de polímeros P11 comparativa (que contiene emulsionante, una etapa)

- 20 La dispersión de polímeros P11 se preparó tal como se ha descrito anteriormente y con los mismos monómeros que la dispersión de polímeros P2, con la diferencia de que las cantidades totales de acrilato de etilo y ácido acrílico se suministraron junto con los otros monómeros simultáneamente en una única etapa de polimerización. La dispersión de polímeros se estabilizó usando un emulsionante (1,5 partes en peso de Maranil® A20 n-C10-C30-alkilbencenosulfonato de sodio).

Tabla 1: Composición de monómeros de la segunda etapa de polimerización

Ejemplo	EA	MMA	S	nBA	AA	Tg[°C]
P1	60		12	8		-4
P2	60	12		8		-4
P3	68	12		5		0
P4	68		12			0
P5	63	17				6
P6	60	20				9
P7	60		20			9
P8	46	34				21
P9	39	41				29
P10	60	12		8		-4
P11 ¹⁾	77,5	12		8	2,5	-4

¹⁾polimerizado en una única etapa

EA: acrilato de etilo; MMA: metacrilato de metilo; S: estireno; nBA: acrilato de n-butilo;

AA: ácido acrílico

Tg: temperatura de transición vítrea calculada para un polímero que comprende los monómeros de la segunda etapa

Producción de películas compuestas:

5 Las dispersiones de polímeros neutralizadas son revestidas con cuchilla a un espesor de película seca de 2 g/m² (en base al contenido de sólidos) sobre películas comerciales (OPP-tinta; polipropileno orientado impreso). Después de secado con aire caliente, las películas revestidas de esta manera se enrollan con una segunda película (CPP metalizado) y después se comprimen bajo una presión de 6,5 bar y a 70°C en una prensa de rodillos a 5 m/min. Las películas compuestas se almacenan posteriormente durante 1 día a temperatura ambiente bajo condiciones estándar.

Determinación de la resistencia al pelado (adhesión instantánea y estabilidad térmica):

10 Para la determinación de la resistencia al pelado, las películas compuestas se cortan en tiras de 15 mm de anchura. Las tiras se pelan en un ángulo de 180° y a una velocidad de 100 mm/min a 23°C en una máquina de ensayo universal para determinar resistencias al pelado, de Zwick (modelo 1120.25.01), y se graba la fuerza requerida para conseguir esto, en Newtons. Para determinar la adherencia instantánea, la resistencia al pelado se grabó después de 1 minuto a 23°C. Para determinar la estabilidad térmica, la resistencia al pelado se grabó a 90°C. Los resultados se recogen en la Tabla 2.

15 Tabla 2: Resultados de ensayo, resistencia al pelado

Ejemplo	Adherencia instantánea [N/15 mm]	Estabilidad térmica a 90°C [N/15 mm]
P1	0,7	0,6
P2	0,8	0,6
P3	0,9	0,6
P4	1,0	0,7
P5	1,0	0,8
P6	0,6	1,1
P7	0,6	0,8
P8	0,05	1,1
P9	0,05	1,2
P10	0,1	0,5
P11	0,2	0,4

Se desean sistemas en los que, preferentemente, ambos valores, para la adherencia instantánea y para la estabilidad térmica, son superiores a 0,5 N/15 mm. Para los ejemplos P1-P7 de la invención, este es el caso. Para los ejemplos P8-P11 que no son de la invención, este no es el caso.

20 Las dispersiones de polímeros comparativas preparadas en forma libre de emulsionante tal como se ha descrito anteriormente, con la diferencia de que las cantidades totales de acrilato de etilo y ácido acrílico se suministraron junto con los otros monómeros al mismo tiempo en una única etapa de polimerización, es decir, sin formación in situ de coloide protector, resultará en dispersiones con un alto contenido de coágulo.

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una dispersión acuosa de polímeros,

- 5 – en la que inicialmente en una primera etapa en un medio acuoso se prepara un primer polímero dispersado en agua mediante polimerización en emulsión por radicales libres, en el que el primer polímero se prepara a partir de una primera composición que comprende monómeros polimerizables por radicales libres, etilénicamente insaturados, y en el que
- 10 – posteriormente en una segunda etapa se prepara una dispersión de polímeros en medio acuoso y en presencia del primer polímero mediante polimerización en emulsión por radicales libres de una segunda composición, que es diferente de la primera composición y comprende monómeros polimerizables por radicales libres, etilénicamente insaturados,
- en el que los monómeros de la primera etapa comprenden al menos un monómero que tiene al menos un grupo ácido, en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso, en base a la cantidad total de los monómeros de las etapas primera y segunda, y
- 15 – en el que la polimerización de la primera etapa tiene lugar a un pH menor de 5 y, durante la polimerización de la segunda etapa, los grupos ácidos del primer polímero se neutralizan en un grado de manera que el pH de la dispersión de polímeros al final de la segunda etapa es mayor de 5, un total de menos del 0,5% en peso, en base al contenido de sólidos de la dispersión de polímeros o no se usa emulsionante.

20 2. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que, en la primera etapa, los monómeros que contienen grupos ácidos se copolimerizan con monómeros sin grupos ácidos, en el que la relación en peso de monómeros que contienen grupos ácidos a monómeros sin grupos ácidos está comprendida en el intervalo de 5:95 a 15:85.

25 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los monómeros con al menos un grupo ácido que se usan en la primera etapa se seleccionan de entre el grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido vinilacético, ácido vinilacético, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo y mezclas de estos monómeros; y los monómeros sin grupo ácido que se usan en la primera etapa se seleccionan de entre el grupo que consiste en acrilatos de alquilo C1 a C10 y metacrilatos de alquilo C1 a C10 y mezclas de estos monómeros.

30 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos el 60% en peso de los monómeros usados en la segunda etapa se seleccionan de entre el grupo que consiste en acrilatos de alquilo C1 a C20, metacrilatos de alquilo C1 a C20, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos de vinilo que tienen hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces, y mezclas de estos monómeros.

35 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero con al menos un grupo ácido que se usa en la primera etapa es ácido acrílico;

 y en el que el monómero sin un grupo ácido que se usa en la primera etapa es acrilato de etilo;

 y en el que al menos el 80% en peso de los monómeros usados en la segunda etapa se selecciona de entre el grupo que consiste en acrilatos de alquilo C1 a C10, metacrilatos de alquilo C1 a C10, estireno y una mezcla de los mismos.

40 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero preparado a partir de los monómeros de la segunda etapa está comprendida en el intervalo de -19°C a +15°C.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de transición vítrea para el polímero preparado está comprendida en el intervalo de -15°C a +15°C.

45 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa un regulador del peso molecular en la polimerización de la primera etapa.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación en peso de la cantidad de los monómeros usados en la primera etapa a la cantidad de los monómeros usados en la segunda etapa es de 5:95 a 50:50.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la polimerización de la primera etapa tiene lugar en presencia de un látex de siembra.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la neutralización de los grupos ácidos del primer polímero tiene lugar mediante la adición de una alimentación de un agente neutralizante durante la polimerización de la segunda etapa.
- 5 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los monómeros usados en la segunda etapa comprenden menos del 5% en peso o no hay monómeros con grupos ácidos.
13. Una dispersión acuosa de polímeros preparada mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
14. El uso de la dispersión acuosa de polímeros según la reivindicación anterior para la producción de películas compuestas.
- 10 15. Una película compuesta que comprende una primera película y al menos una segunda película, que están unidas entre sí usando un adhesivo que comprende la dispersión acuosa de polímeros según la reivindicación 13.
16. Un procedimiento de producción de películas compuestas, que comprende proporcionar una dispersión acuosa de polímeros según la reivindicación 13 y unir al menos dos películas entre sí usando la dispersión acuosa de polímeros.